



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
TECHNOLOGY

# PULZNÍ NABÍJENÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU VYUŽÍVAJÍCÍ ZÁPORNÝCH PROUDOVÝCH PULZŮ

PULSE CHARGING OF LEAD-ACID ACCUMULATOR USING NEGATIVE CURRENT STEPS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

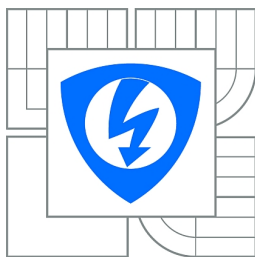
Bc. PAVEL KANTOR

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Pavel Kantor

**ID:** 83664

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2012/2013

## NÁZEV TÉMATU:

**Pulzní nabíjení olověného akumulátoru využívající záporných proudových pulzů**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou olověných akumulátorů a jejich pulzního nabíjení. Na pracovišti elektrochemických zdrojů vytvořte sadu experimentálních elektrod. Sestavte experimentální články a podrobte je experimentům se zaměřením na pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů. Vyhodnoťte vliv různých pulzních režimů na tyto články.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 11.2.2013

**Termín odevzdání:** 30.5.2013

**Vedoucí práce:** Ing. Petr Křivík, Ph.D.

**Konzultanti diplomové práce:**

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **ABSTRAKT**

Olověné akumulátory jsou nejběžněji používanými elektrochemickými zdroji proudu a jsou nejstarším typem sekundárních článků. Tato diplomová práce poskytuje krátký úvod do olověných akumulátorů. Ukazuje možné rozdělení olověných akumulátorů z několika hledisek, popisuje konstrukci olověných akumulátorů, parametry olověného akumulátoru a elektrochemické a fyzikální reakce uvnitř akumulátoru. Dále se práce zabývá problematikou pulzního nabíjení olověných akumulátorů. Práce popisuje výrobu sady experimentálních elektrod na pracovišti elektrochemických zdrojů. Práce také seznamuje s vývojovým prostředím Agilent VEE PRO a ukazuje jeho možnosti. Poslední částí práce jsou experimenty se zaměřením na pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů a vyhodnocení vlivu různých pulzních režimů na články.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

olověný akumulátor, pulzní nabíjení, Agilent VEE PRO

## **ABSTRACT**

The lead-acid batteries are the most commonly used electrochemical power sources and are the oldest type of secondary battery cells. This master thesis provides a short introduction to the lead-acid batteries. It shows possible ways of sorting from different points of view, describes construction of lead-acid batteries, parameters of lead-acid batteries and electrochemical and physical reactions inside the battery. Further the thesis deals with pulse charging of lead-acid batteries. The thesis describes the production of a set of experimental electrodes for electrochemical workplace resources. The thesis introduces the development environment Agilent VEE PRO and demonstrates its capabilities. The final part of this thesis are experiments focusing on the pulse charging using negative current pulses and evaluate the effect of different pulse modes on cells.

## **KEYWORDS**

lead-acid battery, pulse charging, Agilent VEE PRO

KANTOR, P. *Pulzní nabíjení olověného akumulátoru využívající záporných proudových pulzů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou semestrální práci na téma Pulzní nabíjení olověného akumulátoru využívající záporných proudových pulzů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené semestrální práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu semestrální práce Ing. Petru Křivíkovi Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé semestrální práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

<b>Obsah</b>	<b>iv</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>v</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>vi</b>
<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Olověné akumulátory</b>	<b>2</b>
1.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití.....	2
1.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie .....	3
1.3 Konstrukce olověných akumulátorů.....	4
1.4 Elektrochemické reakce.....	6
1.5 Veličiny olověného akumulátoru .....	7
<b>2 Pulzní nabíjení olověných akumulátorů</b>	<b>8</b>
2.1 Problematika pulzního nabíjení olověných akumulátorů .....	8
<b>3 Agilent Vee pro</b>	<b>10</b>
3.1 Popis vývojového prostředí Agilent VEE PRO .....	10
<b>4 Praktická část</b>	<b>15</b>
4.1 Měřicí pracoviště.....	15
4.2 Měřicí program .....	15
4.3 Výroba elektrod.....	16
4.4 Popis a vyhodnocení experimentů .....	19
4.5 Srovnání napěťových charakteristik jednotlivých experimentů pro oba články	24
<b>Závěr</b>	<b>31</b>
<b>Literatura</b>	<b>32</b>
<b>Seznam symbolů a zkratek</b>	<b>33</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Startovací, trakční a staniční baterie (převzato z [5]).</i>	3
<i>Obr. 2: Olověný akumulátor a jeho části (převzato z [6]).</i>	4
<i>Obr. 3: Průběh napětí a proudu na článku během pulzního nabíjení</i>	8
<i>Obr. 4: a) změna šířky pulzu b) změna amplitudy pulzu</i>	9
<i>Obr. 5: Výchozí okno programu Agilent VEE 8.0</i>	11
<i>Obr. 6: Ukázka offline programu</i>	12
<i>Obr. 7: Ukázka online programu</i>	13
<i>Obr. 8: Ukázka uživatelského rozhraní</i>	14
<i>Obr. 9: Blokové schéma měřicího pracoviště (převzato z [9])</i>	15
<i>Obr. 10: Uživatelské rozhraní pro experimentální měření</i>	16
<i>Obr. 11: Olověná mřížka</i>	17
<i>Obr. 12: Forma pro uchycení žeber a následné zalití ep. směsí</i>	17
<i>Obr. 13: Epoxid Epoxy 1200 a tvrdidlo P 11</i>	17
<i>Obr. 14: Spodní část elektrody</i>	18
<i>Obr. 15: Spodní část elektrody s připájenými vodiči</i>	18
<i>Obr. 16: Dokončená elektroda připravená k napastování</i>	18
<i>Obr. 17: Proces formace elektrod článku č.1, časové závislosti napětí článku, nabíjecí proudu a potenciálu kladné elektrody</i>	20
<i>Obr. 18: Proces formace elektrod článku č.2, časové závislosti napětí článku, nabíjecí proudu a potenciálu kladné elektrody</i>	21
<i>Obr. 19: Průběh náběhových cyklů pro článek č.1</i>	22
<i>Obr. 20: Průběh náběhových cyklů pro článek č.2</i>	22
<i>Obr. 21: Závislost kapacit článků na počtu DoD cyklů pro oba články</i>	23
<i>Obr. 22: Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 1.cykus</i>	23
<i>Obr. 23: Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 4.cykus</i>	24
<i>Obr. 24: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 5\%</math> článku č.1</i>	25
<i>Obr. 25: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 5\%</math> článku č.2</i>	26
<i>Obr. 26: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 25\%</math> článku č.1</i>	26
<i>Obr. 27: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 25\%</math> článku č.2</i>	27
<i>Obr. 28: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 50\%</math> článku č.1</i>	27
<i>Obr. 29: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 50\%</math> článku č.2</i>	28
<i>Obr. 30: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 80\%</math> článku č.1</i>	28
<i>Obr. 31: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 80\%</math> článku č.2</i>	29

<i>Obr. 32: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 100\%</math> článku č.1 .....</i>	<i>29</i>
<i>Obr. 33: Napěťová charakteristika pro stav nabití <math>s_n = 100\%</math> článku č.2 .....</i>	<i>30</i>

## SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: nastavené hodnoty pro experimenty .....</i>	<i>19</i>
---	-----------



# ÚVOD

Jedním z elektrochemických zdrojů elektrické energie je elektrický akumulátor. Akumulátor je schopen po přiložení vnějšího elektrického proudu na svorky akumulátoru přijímat elektrickou energii a shromažďovat ji ve svých elektrodách jako chemickou energii. Vybíjením se mění chemické složení aktivních složek elektrod, akumulovaná chemická energie se přetváří na elektrickou energii, kterou akumulátor může dodávat do spotřebiče. Hlavními funkčními částmi elektrických akumulátorů jsou kladná a záporná elektroda, elektrolytový systém (elektrolyt a separátor) a obal akumulátoru s vývody elektrod.

Olověný akumulátor je jeden z nejběžněji používaných elektrochemických zdrojů proudu. Má široký rozsah použití, je součástí každého automobilu, různých pracovních strojů jako pomocný zdroj energie, záložní zdroj energie UPS. V souvislosti s rozsahem použití olověných akumulátorů se nabízí otázka, jak docílit navýšení životnosti akumulátorů. Jednou z možných variant navýšení životnosti je pulzní nabíjení. Z dostupných literárních zdrojů jsou sice zřejmé pozitivní dopady pulzního nabíjení na životnost akumulátoru, i přesto budou některé úvahy na toto téma spíše experimentálního rázu. Cílem této práce je vyhodnocení experimentů se zaměřením na pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů a určení možného směru vývoje dalších experimentů.

# 1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověné akumulátory jsou nejpoužívanější a zároveň nejstarší sekundární elektrochemické zdroje proudu. První olověný akumulátor sestavil v roce 1859 francouzský fyzik Gaston Planté. Olověné akumulátory se vyrábějí o kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Důvodem jejich velkého rozšíření je dobře zvládnutá technologie výroby olověných akumulátorů, relativně nízká pořizovací cena, provozní spolehlivost, dobrá účinnost i dostatečný výkon. Roční celosvětová spotřeba olova na výrobu akumulátorů se pohybuje kolem 2,5 miliónů tun, z toho část olova se získává recyklací již vyřazených akumulátorů. Protože existuje mnoho typů olověných akumulátorů, je nutné uvést jejich možné rozdělení podle několika hledisek.

## 1.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití

### 1.1.1 Startovací akumulátory

Jsou to klasické olověné baterie (*Obr.1-vlevo*). Nejsou navrženy pro hluboké vybití. Hlavním účelem startovacích akumulátorů je dodání jednorázově velkého množství energie pro start spalovacího motoru a dodání energie pro napájení příslušenství automobilu. Startovací akumulátory mají velký počet tenkých elektrod kvůli co největší ploše a tím co největšímu proudu.

### 1.1.2 Trakční akumulátory

Trakční baterie (*Obr.1-uprostřed*) se používají jako zdroj energie pro pohon elektrických dopravních prostředků (čistících strojů, manipulačních vozíků, golfových vozíků, elektromobilů). Jsou konstruovány na maximální životnost v režimu maximálního nabíjení a maximálního vybíjení [4].

Nejčastěji se vyrábí trakční baterie s mřížkovými elektrodami a kladnými trubičkovými elektrodami. Druhé zmíněné jsou nejrozšířenější pro velkou trakci, dosahují více než 1000 cyklů nabití- vybití než dojde k poklesu na 80% jmenovité kapacity. V malé trakci se více používá zesílených mřížkových elektrod, jejich životnost je nižší než u trubkových [4].

Články trakčních akumulátorů mohou být vybaveny zátkami zachycujícími aerosol a košíčky určujícími maximální výšku hladiny elektrolytu. Trakční akumulátory mohou být vybaveny také zařízením k promíchávání elektrolytu. Promícháváním elektrolytu dochází k snižování teploty článku a ke zkrácení dobíjecí doby asi o 30%. Kromě standardních akumulátorů se zaplavenými elektrodami se vyrábějí také bezúdržbové trakční akumulátory řízené ventilem, které po celou dobu životnosti nepotřebují dolévat vodu [4].

### 1.1.3 Staniční akumulátory

Staniční akumulátory (*Obr.1-vpravo*) slouží jako zdroje nouzového napájení při přerušení dodávky elektrické energie. Vyžaduje se od nich vysoká provozní spolehlivost a dlouhá životnost v provozu trvalého dobíjení na konstantní napětí 2,23 až 2,3 V na

článek [4].

Elektrody staničních akumulátorů mohou být velkopovrchové, trubkové, tyčové, nebo mřížkové. Jejich životnost závisí na jejich provedení a je od 4 – 20let. Elektrolyt může být tekutý, ve formě gelu, nebo je nasáknutý do skleněného vlákna [4].



*Obr. 1: Startovací, trakční a staniční baterie (převzato z [5]).*

## **1.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie**

### **1.2.1 Konvenční akumulátory**

Z pohledu konstrukce se jedná o klasický akumulátor se zaplavenými elektrodami. Speciální zátky, nebo víko akumulátoru s osazeným gumovým, nebo teflonovým těsněním, omezují možný únik elektrolytu při náklonu nebo převržení, zároveň však zajišťují bezpečné odvětrávání nahromaděných plynů.

### **1.2.2 VRLA akumulátor**

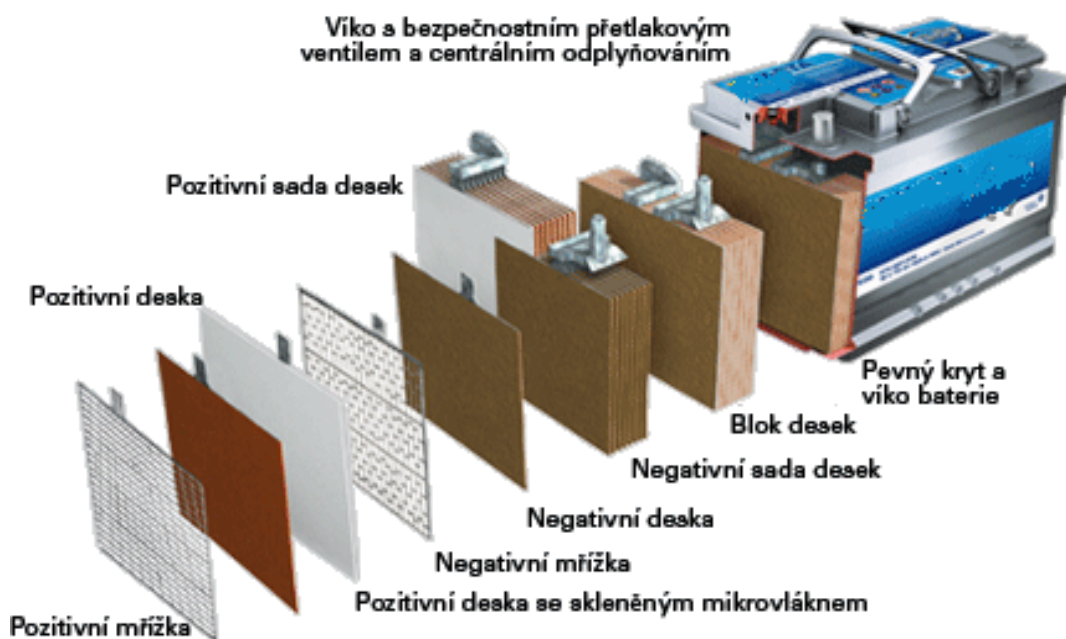
To je označení pro bezúdržbové ventilem řízené olověné akumulátory. Baterie se nejčastěji skládá z 3, 6 nebo 12 článků pro napětí 6V, 12V a 24V. Jsou to rekombinační baterie. Kyslík, vzniklý u kladné elektrody, se znovu smísí s vodíkem u záporné elektrody a vytvoří tak znovu vodu. Tím se předchází vysychání elektrolytu a umožňuje to bezúdržbový provoz. Ventily jsou tam z čistě bezpečnostních důvodů. Ventil se uvede v činnost v případě, pokud dojde k vývinu plynů při vysokých nabíjecích proudech, teplotě, přebíjení, atd. Mezi jejich výhody patří: bezúdržbovost, schopnost pracovat v jakékoliv poloze.

### **1.2.3 Gelový akumulátor**

Je to typ VRLA akumulátoru s elektrolytem, který je zhuštěný ve formě gelu. Kyselina sírová je smíchána s oxidem křemičitým, což způsobí zgelovatění elektrolytu. Akumulátor je možné provozovat v jakékoliv poloze. Jsou obecně, společně s AGM, nazývány „olověné bezúdržbové akumulátory“. Tyto akumulátory mají proti jiným typům akumulátorů určité výhody, a to, vynikající teplotní stabilitu, vysokou schopnost hlubokého vybíjení a dobré nabíjení. Baterie může být uskladněna bez samovybíjení po dobu 30 dnů, a přesto si zachová 100% své kapacity. Gelová konstrukce navíc snižuje vibrace, které mohou způsobit poškození desek.

## 1.3 Konstrukce olověných akumulátorů

Konstrukční materiály použité při výrobě akumulátorů musí být odolné proti dlouhodobému účinku kyseliny sírové. Elektrodová sestava je umístěna v nádobě z izolačního materiálu. V každé elektrodové skupině jsou desky přivařeny k můstkům článků opatřeny proudovými vývody. Separátory jsou umístěny mezi kladnými a zápornými deskami. Spodky deky jsou opřeny o speciální hranoly, které vyčnívají ze dna nádoby. Tím se vytváří kalový prostor, kde se shromažďují aktivní hmoty spadlé z elektrod. Víko má dva otvory pro proudové vývody a ventilační zátku, která umožňuje únik plynů během samovybíjení a malého přebíjení. Otvorem pro ventilační zátku se také přidává elektrolyt. Jednotlivé články jsou spojeny olověnými spojkami [1]. Na Obr.2 je uveden příklad konstrukce olověného akumulátoru s jednotlivými částmi.



Obr. 2: Olověný akumulátor a jeho části (převzato z [6]).

### 1.3.1 Elektrody

Elektrody jsou základní částí akumulátorů. Na konstrukci elektrod závisí, jakou má akumulátor kapacitu, jak velkým vybíjecím proudem může být efektivně vybíjen a jakou bude mít životnost v provozu trvalého dobíjení nebo v cyklickém provozu.

Pro zvětšení kapacity akumulátorů se elektrody spojují paralelně. Kapacita jedné kladné elektrody násobená počtem elektrod pak udává kapacitu akumulátoru. Jelikož je počet elektrod omezený, dosahuje se vyšších kapacit použitím větší elektrody, která se opět paralelně spojuje v sady. Jmenovité nominální napětí akumulátoru 2,1 V se s počtem elektrod nemění [1].

### 1.3.2 Separátory

Elektricky oddělují kladné elektrody od elektrod záporných. Požaduje se, aby umožňovaly co nejlepší průchod iontů z elektrod jedné polaritě na elektrody opačné polaritě. Používají se buď ve tvaru listů přesahujících ze všech stran okraje elektrod nebo ve tvaru obálek. Do každé obálky se zasouvá jedna kladná elektroda. Poněvadž

jsou obálky ze spodní strany uzavřené, odpadávající kal zůstává v obálce. Proto může být snížen, nebo odstraněn kalový prostor a tím snížena i výška akumulátoru [1]. Běžně se používají tři druhy separátorů:

- Papírové (celulózové) separátory
- Mikroporézní separátory
- Separátory se skleněným vláknem

### 1.3.3 Elektrolyt

Elektrolyt je látka schopná vytvářet kladné a záporné ionty, umožnit vedení proudu a podílet se na chemických reakcích v článku. U plně nabitého oloveného akumulátoru je elektrolyt tvořen roztokem 64% kyseliny sírové a 36% destilované vody. Hustota elektrolytu pro startovací akumulátory je 1,285 kg/l při teplotě 20°C a při úplném nabití. Mezi elektrolytem a aktivní hmotou desek probíhají chemické reakce, které spotřebují (při nabíjení) a vytvářejí (při vybíjení) elektrický proud. Kyselina sírová zůstává v akumulátoru po celou jeho životnost, doplňuje se jen při prokazatelném úniku např. vylitím. Při úbytku elektrolytu v provozu doplňujeme pouze destilovanou vodu. [8].

### 1.3.4 Akumulátorové nádoby

Akumulátorové nádoby se vyhotovují z jednoho kusu, které pak mají případně více přihrádek. Nádoby s jednou přihrádkou se zhotovují pro trakční a staniční akumulátory s větší kapacitou. Akumulátorové nádoby mohou obsahovat 2, 3 nebo 6 článků, což reprezentuje napětí 4, 6 a 12 V. Nejpoužívanějšími materiály pro výrobu nádob akumulátorů jsou například polypropylén, kopolymer polypropylénu s polyetylenem atd.

### 1.3.5 Víka článků a monobloků

Zhotovují se ze stejného materiálu jako nádoby a jsou k nádobám hermeticky zatavena. Pólové vývody bývají ve víku buď zataveny nebo se póly utěsní speciálními průchodkami. Kromě pólových vývodů je v každém víku otvor pro zátku nebo pojistný ventil. Některé konstrukce trakčních akumulátorů mají víka opatřena dalším otvorem pro přívod vzduchu k promíchání elektrolytu během nabíjení [1]. Víka mohou být jednoduchá nebo dvojí, s centrálním odplyňovacím systémem, s bezpečnostní pojistkou, labyrintem pro vysoušení plynů, se zabezpečením proti vytékání elektrolytu při náklonu baterie.

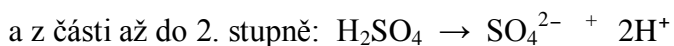
### 1.3.6 Zátky a ventily

Podle konstrukce slouží zátky u akumulátorů se zaplavenými elektrodami k oddělení vnitřního prostoru akumulátoru od vnějšího prostředí a chrání tak akumulátory proti vniknutí cizích těles, prachu a škodlivých plynů do článků. Navíc mohou zátky plnit další úkoly. Ventily se používají v akumulátorech, kterým se říká „ventilem řízené“ [1]. Používá se několik typů zátek:

- |  |   |
|--|---|
| • Plynotěsné zátky                       | • Zátky indikující výšku elektrolytu v člancích |
| • Zátky pro zachycení aerosolu $H_2SO_4$ | • Zátky s indikací vybité baterie               |
| • Ventily                                | • Zátky bezpečnostní                            |

## 1.4 Elektrochemické reakce

**Elektrolytem** v olověných akumulátorech je vodný roztok kyseliny sírové. Roztok disociuje na síranové ionty se záporným elektrickým nábojem a vodíkové ionty s kladným elektrickým nábojem, převážně



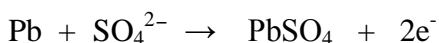
Ionty rozštěpené kyseliny sírové reagují při vybíjení s aktivními materiály elektrod, jak je dále uvedeno.

**Záporné elektrody.** Jejich aktivní hmotou je porézní (houbovitě) olovo. Při vybíjení se uvolňují elektrony:

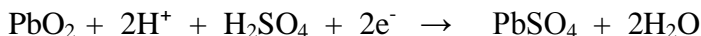


a reagují se zápornými ionty kyseliny sírové (oxidují) za vzniku sulfátu (síranu) olovnatého.

Zjednodušeně znázorněno:



**Kladné elektrody.** Jejich aktivní hmotou je oxid olovičitý ( $\text{PbO}_2$ ). Elektrony, které jsou při vybíjení uvolňovány zápornými elektrodami, putují vnějším uzavřeným elektrickým obvodem ke kladným elektrodám. Současně se oxid olovičitý redukuje za vzniku síranu olovnatého a vody:



Celková reakce probíhající v olověném akumulátoru je znázorněna pro případ vybíjení akumulátoru následující, velmi zjednodušenou rovnicí, včetně ekvivalentního množství reagujících materiálů v gramech potřebných k získání kapacity 1 Ah. Při nabíjení akumulátoru probíhají reakce v obráceném sledu.

Kladná elektroda	kyselina sírová	záporná elektroda	kladná elektroda	voda	záporná elektroda
$\text{PbO}_2$	$+ 2\text{H}_2\text{SO}_4$	$+ \text{Pb}$	$\rightarrow \text{PbSO}_4$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	$+ \text{PbSO}_4$
4,46 g	3,66 g	3,87 g	5,66 g	0,67 g	5,66 g

Z uvedeného je patrné, že při jmenovitém napětí olověného akumulátoru 2,1 V by bylo teoreticky možné, při 100 % využití hmot a kyseliny, získat měrnou energii 167 Wh/kg. V praxi nelze uvedených hodnot nikdy dosáhnout, protože není možné plně využít aktivní materiály a kyselinu sírovou a navíc akumulátor musí obsahovat další neaktivní části konstrukčního charakteru: nosiče aktivních hmot, separátory, nádoby a víka článků, mezičláňkové spojky a nádoby baterií [1].

## 1.5 Veličiny olověného akumulátoru

### 1.5.1 Napětí olověného akumulátoru

**Jmenovité napětí článku  $U_N$**  je po zaokrouhlení 2,00 V. Pro určení jmenovitého napětí baterie se sériově spojenými články stačí vynásobit jmenovité napětí článku počtem článků baterie. [1]

**Napětí naprázdno  $U_0$**  je závislé na hustotě elektrolytu. Pro účely praxe lze jeho hodnotu ve voltech přibližně vypočítat podle jednoduchého vzorce

$$U_0 = 0,84 + \rho, \quad (1)$$

kde  $\rho$  je hustota elektrolytu v g/cm<sup>3</sup> při teplotě + 20 °C.

Před měřením napětí naprázdno je nutné vyčkat vždy nejméně jednu hodinu po nabití (vybití) akumulátoru, aby se vyrovnala hustota kyseliny v elektrodách a elektrolytu. [1]

**Nabíjecí napětí  $U_{\text{nab}}$**  je vyšší než napětí naprázdno. Při nabíjení akumulátoru jsou významná tato napětí [1]:

1) *Plynovací napětí* je napětí 2,4 V na článek, při kterém olověný akumulátor začíná intenzivněji plynovat následkem elektrolýzy vody v elektrolytu za vzniku vodíku a kyslíku. Se vzestupem napětí se elektrolýza vody dále výrazně zvyšuje.

2) *Konečné nabíjecí napětí* je napětí, kterého dosáhne akumulátor po plném nabití na konci nabíjení. S pokračujícím nabíjením konstantním proudem se již jeho hodnota nemění.

Podle vnitřního elektrického odporu akumulátoru, teploty a velikosti nabíjecího proudu bývá v rozmezí 2,4 V až 2,8 V na článek. U uzavřených akumulátorů řízených ventilem se nesmí překročit hodnoty při pohotovostním provozu 2,25 V až 2,30 V/článek při 20 °C a při cyklickém provozu 2,40 V až 2,47 V/článek při 25 °C.

Překročení těchto limitů vede ke snížení kapacity, zkrácení životnosti akumulátoru a ve výjimečných případech i k destrukci akumulátorových nádob.[1].

**Vybíjecí napětí  $U_{\text{vyb}}$**  je vždy nižší, než napětí naprázdno. Rozdíl je tím větší, čím větším proudem je akumulátor vybíjen, čím má větší vnitřní odpor a čím nižší je provozní teplota. [1]

**Konečné vybíjecí napětí** je předepsaná hodnota napětí akumulátoru, při které je vybíjení považováno za ukončené. Toto napětí závisí na intenzitě vybíjecího proudu a na vnitřním elektrickém odporu akumulátoru. Vybíjení na nižší hodnotu napětí, než udává výrobce pro příslušný vybíjecí proud, způsobuje hluboké vybití, které snižuje kapacitu a zkracuje celkovou životnost akumulátoru. [1]

### 1.5.2 Kapacita olověného akumulátoru

Kapacita akumulátoru představuje jeho elektrický náboj. Je to hodnota udávající množství elektrické energie, kterou je schopna dodat úplně nabitá baterie v požadované době až do poklesu napětí na minimální přípustnou hodnotu. Kapacitu označujeme písmenem C a její hodnota se udává v ampérhodinách (Ah).

Využitelná kapacita je vždy menší než teoretická, protože část elektrického náboje se nevybízí, je ponechána v akumulátorech, aby se příliš nezkracovala životnost akumulátoru hlubokým vybíjením. Kapacita akumulátoru je ovlivňována velikostí vybíjecího proudu a velikostí teploty [1].

Se zvyšujícím se vybíjecím proudem dochází k většímu zatížení povrchové vrstvy aktivních materiálů a tím ke snížení využitelné kapacity akumulátoru. Vznikající síran olovnatý PbSO<sub>4</sub> je objemnější, tím dochází k ucpání pórů v povrchové vrstvě a zabraňuje využívání hlubších vrstev aktivních hmot elektrod. [1].

## 2 PULZNÍ NABÍJENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

Pulzní nabíjení olověných akumulátorů je jednou z několika známých metod nabíjení. Správné nabíjení je důležité k získání optimální životnosti olověných akumulátorů při různých podmínkách používání. Nabíjení by se mělo řídit několika pravidly platící pro všechny typy olověných akumulátorů:

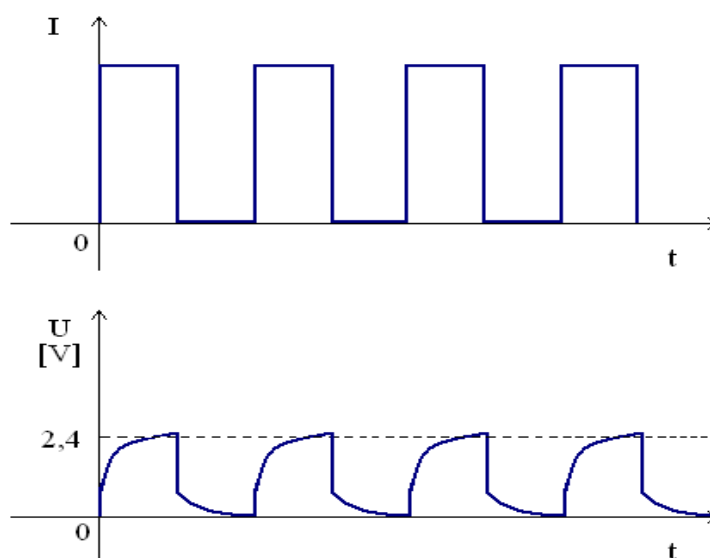
1) Nabíjecí proud na začátku nabíjení může být libovolné hodnoty za předpokladu, že napětí na článku nepřesáhne hodnotu napětí plynování (2,4 V).

2) Během nabíjení až do téměř 100 % kapacity akumulátoru se má napětí řídit a udržovat na hodnotě menší, než je hodnota napětí plynování. Pro zkrácení doby nabíjení se udržuje napětí na hodnotě těsně pod hodnotou napětí plynování.

3) Když je dosaženo 100% předchozí vybíjecí kapacity, přejde nabíjení do stavu dokončování. Nabíjení by mělo být dokončeno nabíjecím proudem o hodnotě přibližně stejné, jako byla hodnota nabíjecího proudu těsně před dosažením plného stavu nabití. [7].

### 2.1 Problematika pulzního nabíjení olověných akumulátorů

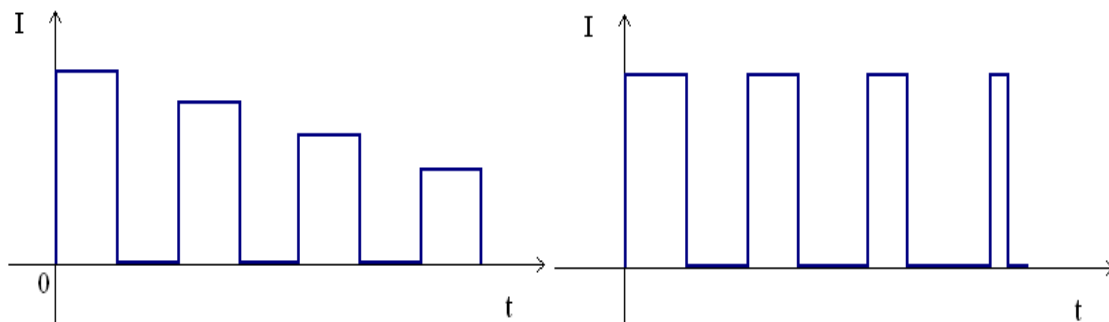
Pod pojmem „Pulzní nabíjení“ rozumíme nabíjení akumulátoru pulzním proudem. Toto je jedním z mnoha způsobů řešení pulzního nabíjení. Proud z nabíječky je pravidelně přerušován v závislosti na stavu nabití akumulátoru, který lze zjistit z hodnoty napětí naprázdno. Na Obr. 3 lze vidět, že když je napětí naprázdno nad hodnotou napětí plynování (2,4V), nabíječka nedodává energii. Když je napětí naprázdno pod touto hodnotou, nabíječka dodává stejnosměrný impuls po období stanoveného času.



Obr. 3: Průběh napětí a proudu na článku během pulzního nabíjení



Ze stavu úplného vybití se akumulátor nabíjí konstantním stejnosměrným proudem. Poté jsou aplikovány podobné pulzy, jako na *Obr. 3*. Ke konci nabíjení se musí pulzy z nabíječky upravit, aby nedocházelo k přebíjení akumulátoru. V souvislosti s touto problematikou pulzního nabíjení jsou vyvíjeny různé algoritmy pulzního nabíjení. Na *Obr. 4* jsou dva z těchto algoritmů, jeden pro změnu šířky pulzu a druhý pro změnu amplitudy pulzu.



*Obr. 4: a) změna šířky pulzu b) změna amplitudy pulzu*

a

b

Z dostupné literatury a z publikovaných článků na toto téma není patrné, jak velké a jak široké pulzy se mají volit, zmínka není ani o velikosti změny šířky pulzu nebo jeho amplitudy.

Studiu pulzního nabíjení se věnovalo již mnoho společností a vědeckých týmů, ale žádný z nich nepřišel s konkrétními publikovatelnými výsledky. Z dostupné literatury je zřejmé, že díky pulznímu nabíjení snížíme ohřívání akumulátoru. Dále má pulzní nabíjení působit na odstraňování krystalů síranu olovnatého z elektrod, což by mohlo vést k navýšení životnosti akumulátorů. Významnější by to bylo patrně u systémů používající větší množství akumulátorů. Jednou z nezodpovězených otázek zatím také zůstává, zda-li se navýšení životnosti baterek vyrovná ceně pulzní nabíječky.

## 3 AGILENT VEE PRO

Trendem poslední doby v oblasti měřicích zařízení je připojení a následné ovládání těchto zařízení přes různá rozhraní pomocí počítače. Téměř každý výrobce měřicích zařízení nabízí spolu s hardwarem i patřičný software umožňující ovládání a měření přes PC. Vývojová prostředí obvykle umožňují použít virtuální přístroje, které dávají možnost testovat a simulovat řešené aplikace bez nutnosti fyzického připojení přístrojů. Software, a tedy i vývojová prostředí, se liší v mnoha aspektech jako je přehlednost, jednoduchost na ovládání, kompatibilita s ostatními vývojovými prostředími nebo programy, technická podpora a možnosti aktualizací software. Mezi nejznámější zástupce v oblasti vývojových prostředí pro měřicí zařízení lze zařadit LabVIEW a Agilent VEE, kterým se dále budu zabývat.

Vývojové prostředí Agilent VEE umožňuje vytváření měřicích aplikací za pomoci přehledného a uživatelsky přívětivého grafického rozhraní. Pomocí Agilent VEE lze jednoduše vytvářet programy v podobě blokových schémat pomocí rozbalovacího menu. Jednotlivé bloky se propojují dráty, které definují tok programu. Bloky zjednodušují programování, které by jinak vyžadovalo napsání stovek řádků v klasickém textovém programovacím jazyce. Jednou z výhod grafického programování je tedy snížení doby vývoje programů. Díky otevřené struktuře prostředí Agilent VEE pracuje a komunikuje s velkým množstvím přístrojů od různých výrobců. Komunikace může probíhat přes rozličná rozhraní jako je GPIB, LAN, LXI, USB, GPIO, VXI, SCXI nebo PCI. Tím se dosáhne toho, že programy jsou flexibilní, rozšiřitelné a kompatibilní s posledními světovými standardy.

### 3.1 Popis vývojového prostředí Agilent VEE PRO

Před instalací samotného programu je nutno nainstalovat soubor knihoven IO libraries suite. Tyto knihovny zajišťují samotnou komunikaci mezi VEE a jednotlivými přístroji. Nejdůležitější z těchto knihoven je knihovna VISA. Součástí instalačního balíku je také Agilent Connection Expert. Tento program umožňuje spravovat zařízení připojená k PC. Sleduje jednotlivé sběrnice a vyhledává přístroje na nich připojené, instaluje ovladače a je také možné přímo pomocí něj posílat jednotlivé příkazy na přístroje.

Jak je vidět na *Obr. 5*, je výchozí okno rozděleno na několik částí:

a) Základní menu

- je umístěno nahoře, jako u většiny ostatních aplikací pracujících pod systémy OS Windows a je v něm možno najít všechny dostupné funkce programu, které jsou členěny do jednotlivých skupin pro snadnější orientaci

b) Panely nástrojů

- jsou umístěny pod základním menu, je možné jednotlivé panely přidávat či ubírat dle potřeby a slouží k rychlému vyhledávání jednotlivých funkcí místo složitějšího vyhledávání v menu

c) Program explorer

- jeho výchozí umístění je vlevo nahoře pod panely nástrojů, zobrazuje nám strukturu celého projektu

d) Properties

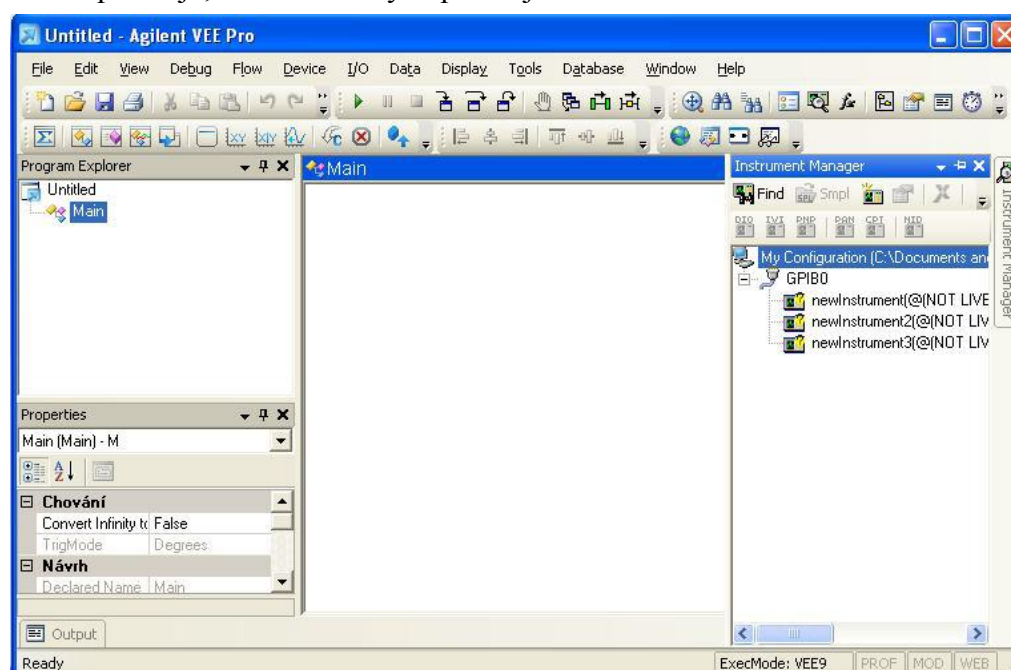
- toto okno je umístěno pod oknem programu explorer, zobrazuje nám jednotlivé vlastnosti vybraného objektu a je zde také možné snadno tyto vlastnosti editovat

e) Main

- jedná se o základní okno, je umístěno uprostřed obrazovky a probíhá v něm samotná práce v projektu, vkládají se do něho jednotlivé objekty cesty apod.

f) Instrument manager

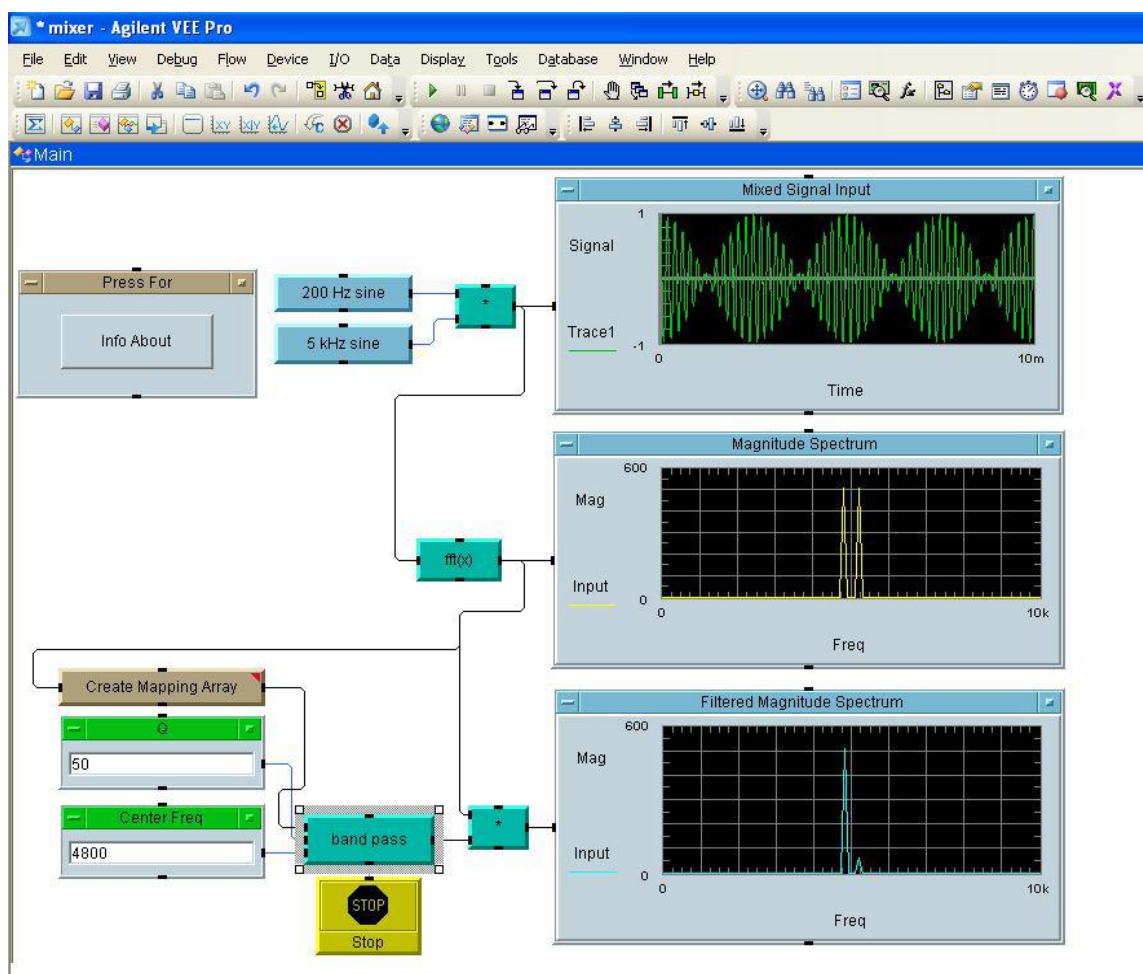
- je posledním oknem, které se zobrazí po prvním spuštění programu, slouží k základním pracím s přístroji připojenými na sběrnici, jako je vyhledávání těchto přístrojů, vkládání nových přístrojů atd.



Obr. 5: Výchozí okno programu Agilent VEE 8.0

Samozřejmě je možné tato okna odebírat, či přidávat další, ale toto bylo pouze představení základních nejdůležitějších oken, která jsou potřeba při práci v programu. Programy vytvořené ve VEE lze rozdělit do dvou základních skupin a to online programy a offline programy, podle toho, zda je použito HW měřicích přístrojů či ne.

Offline programy pracují bez připojených měřicích přístrojů a skládají se pouze z SW bloků, jako jsou funkční generátory, matematické funkce pevně zadané vstupní proměnné apod. Dalo by se tedy říci, že offline programy jsou spíše zjednodušenou obdobou prostředí simulink v programu Matlab. Na Obr. 6 je vidět struktura offline programu. Jako příklad byl použit jeden z modelových programů, které jsou k dispozici po instalaci prostředí VEE. V programu je použito dvou sinusových generátorů, několika matematických modulů, které slouží jako násobička, modul pro FFT a pásmová propust. Výsledky simulace jsou zobrazeny v příslušných grafech.



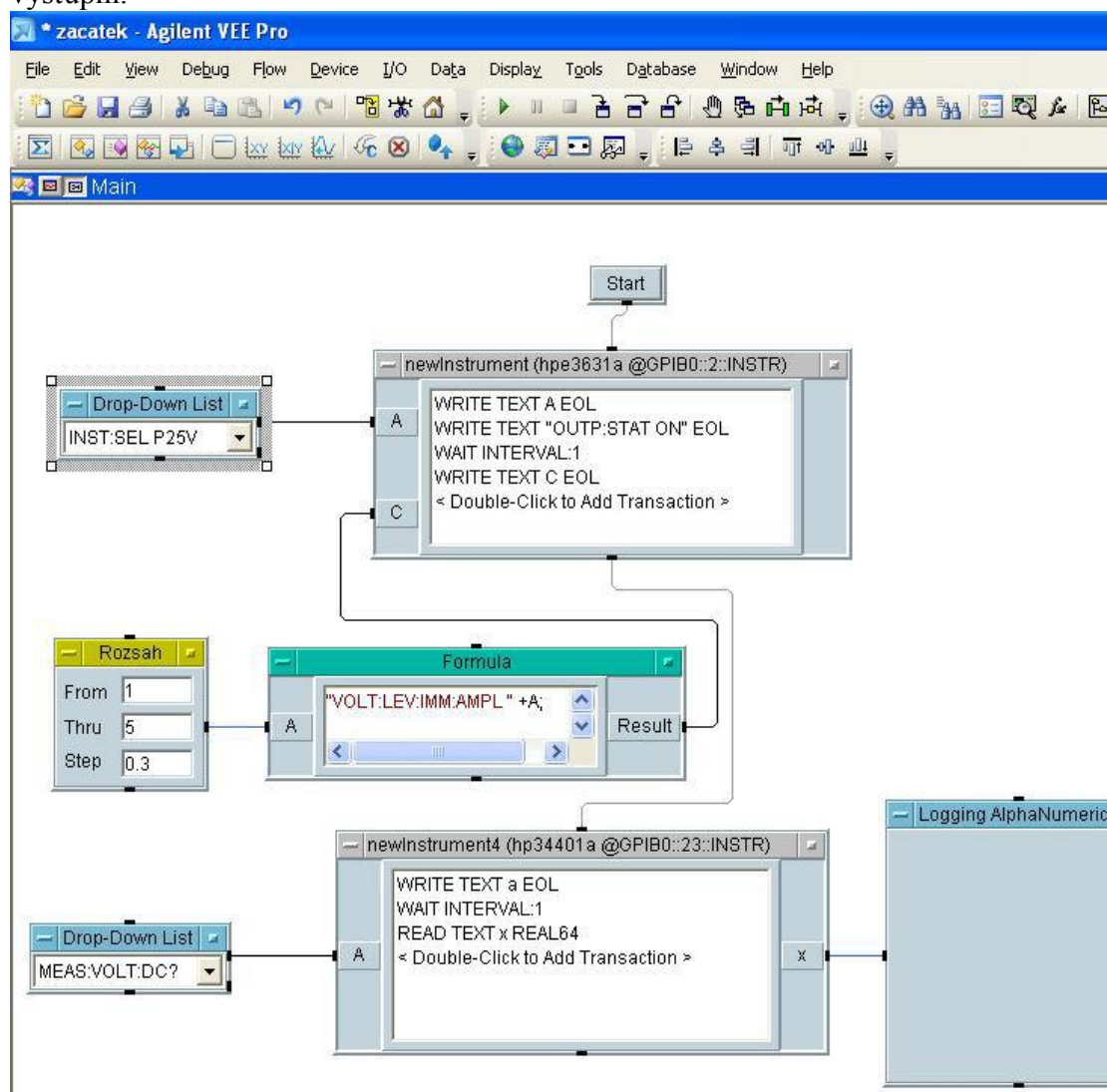
Obr. 6: Ukázka offline programu

Hlavní silou programu VEE je ovšem tvorba tzv. online programů. Jsou to programy, kde se již používá externích přístrojů připojených k PC pomocí různých sběrnic. Samozřejmě je i do těchto programů možno vkládat další funkční bloky. Před samotnou prací je nejprve nutno vyhledat si ke každému z přístrojů příslušnou příkazovou sadu. Většina výrobců používá v současné době normalizované příkazové sady tzv. SCPI.

Obr. 7 představuje jednoduchý online program. Tento program pracuje se dvěma přístroji připojenými k PC. Ze záhlaví bloku přístroje je možno vyčíst základní informace. Lze tak určit název přístroje, typ, sběrnici, ke které je přístroj připojen a také adresu tohoto přístroje na sběrnici. V tomto případě bylo použito dvou různých přístrojů, a to napájecího zdroje Agilent 3633A, jež byl připojen na sběrnici GPIB0 a multimetru Agilent 34411A, který byl připojen na tutéž sběrnici. Dále bylo použito několik dalších funkčních bloků, cykly počínaje, alfanumerickým displejem konče.

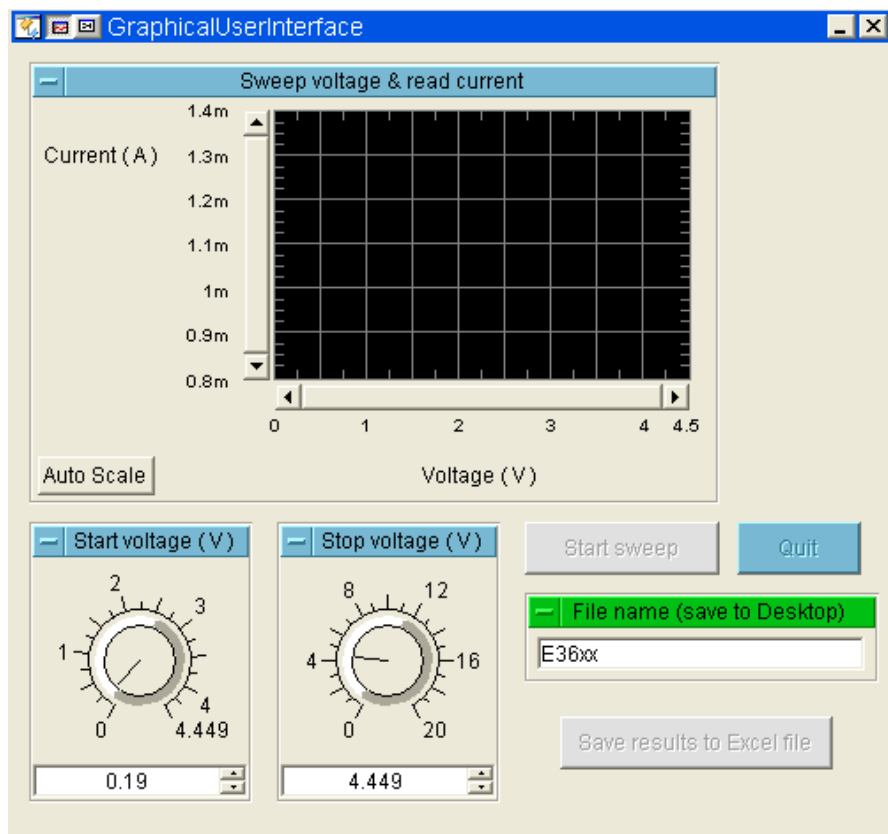
Jak je vidět programování za pomoci grafického rozhraní je uživatelsky přijatelnější, srozumitelnější a výrazně zkracuje délku psaného zdrojového kódu. Jednotlivé bloky mohou být spojovány vertikálně nebo horizontálně, může také dojít ke kombinaci těchto propojení. Vertikální spojení znamenají logickou posloupnost běhu programu, kdežto horizontální vedení vyjadřují linky pro přenos dat. Jednotlivá vedení se připojují k blokům na vyznačené body, tzv. piny. Pokud přijde signál na pin připojený k horní straně bloku je tento blok inicializován, po vykonání tohoto bloku se

předává impuls výstupním pinem na spodní straně bloku, bloku následujícímu. Na pin nacházející se na levé straně bloku jsou přiváděna vstupní data, pin vpravo odvádí data výstupní.



Obr. 7: Ukázka online programu

Ačkoliv je práce v prostředí pro virtuální instrumentaci o mnoho snazší než v klasickém textovém editoru, byla by tato práce pro normální uživatele stále velmi složitá. Proto se pro každý program vytváří ještě tzv. grafický výstup – uživatelské rozhraní (Obr. 8). V principu jde o to, že programátor sestaví měřicí program, vytvoří k němu odpovídající grafický výstup a běžný uživatel již pracuje pouze s tímto výstupem. V něm nastaví potřebná vstupní data, požadované výstupy a program již provede veškerou práci sám. Veškeré programy vytvořené v programu Agilent VEE pracují s příponou \*.vee.

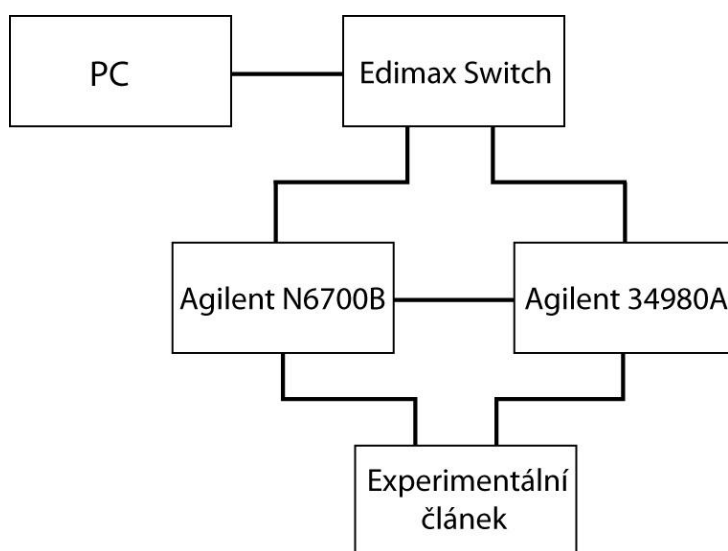


Obr. 8: Ukázka uživatelského rozhraní

## 4 PRAKTICKÁ ČÁST

### 4.1 Měřicí pracoviště

Měřicí pracoviště v laboratoři elektrochemických zdrojů bylo vyvinuto VUT, je zcela automatizované a jeho blokové schéma je na (Obr. 9). Jedná se o soustavu čtyř řízených zdrojů AGILENT N6700B. Tyto zdroje jsou napojeny na multifunkční spínací a přepínací zařízení AGILENT 34980A. Pracoviště umožňuje měřit proud, napětí, potenciál, tlak a teplotu článků. Pro ovládání pracoviště je připojen PC, na kterém je měřicí program vytvořený v programovacím prostředí Agilent VEE Pro.[9]



Obr. 9: Blokové schéma měřicího pracoviště (převzato z [9])

### 4.2 Měřicí program

K provedení experimentálních měření byly použity 3 měřicí programy vytvořené ve vývojovém prostředí Agilent VEE Pro, které jsou hojně využívány v laboratoři elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie. Programy byly mírně upraveny k potřebám daných experimentů.

Měřicí programy obstarávají všechny potřebné části měření. Dle zadaných parametrů a nastaveného režimu cyklování (nabíjení, stání, vybíjení) a provede samotné měření. Zmiňované parametry je možné nastavit v uživatelském rozhraní (Obr. 10) a jsou jimi:

- Čas nabíjení, stání po nabíjení, vybíjení a stání po vybíjení
- Limitační napětí a nabíjecí proud v režimu nabíjení
- Konečné napětí a vybíjecí proud v režimu vybíjení
- Volba měřené veličiny (potenciál kladné a záporné elektrody)

**Main**

**Zapni program** **Vypni program**

Aktualni cas: 10:47, vybijeni c.1 (h): 10, nab. (s) 1: 8, vyb. (s) 3: 1  
Aktualni cas (h): 10:47, vybijeni c.2 (h): 10, stani1 (s) 2: 1, stani2 (s) 4: 1  
Pocet cyklu form.: 22, form.(nab.) (h): 4, form. (sta) (h): 2, 1, 35  
Soubor: abry, Do clanku: 2

Dvoudenni cyklovani		UPS	Nastaveni nabijen		Nastaveni vybijeni		Nastaveni mereni				Mereni na clanku		Vypocet na clan.				
Cislo el.	Funkce mereni	-1.021m	Limitacni napeti [V]	Nabijeci proud [A]	Konecne napeti [V]	Vybijeci proud [A]	PSOC %	Vyb pulz [A]	Poten. K	Tlak Z	Na muxu napeti [V]	Na zdroji proud [A]	SN,SV[%]	Kap[Ah]	Nap 1 (V)	SN limit	In limit
1	02-Vyb. (cykl. s mer.)		20	0.4	1.6	0.4	0	0.4	✓		2.053	0.4	4.52	1.175	150	120	0
2	02-Vyb. (cykl. s mer.)		20	0.8	1.6	0.4	0	0.4	✓		2.019	0.399	5.42	0.9811	150	120	0
3	00-Clanek odpojen		2.5	0.4	1.6	0.4	0	0.4			0	0	0	1	2.6	120	0
4	00-Clanek odpojen		1.6	100m	1.25	100m	0	0.2			0	0	0	1	1.5	120	0
5	00-Clanek odpojen		2.45	0.2	1.6	0.7	0	0.7	✓	✓	0	0	0	1	1.3	120	0
6	00-Clanek odpojen		2.45	0.2	1.6	0.7	0	0.7	✓	✓	0	0	0	1	1.3	120	0
7	00-Clanek odpojen		2.45	0.2	1.6	0.7	0	0.7	✓	✓	0	0	0	1	1.3	120	0
8	00-Clanek odpojen		2.45	0.2	1.6	0.7	0	0.7	✓	✓	0	0	0	1	1.3	120	0

Obr. 10: Uživatelské rozhraní pro experimentální měření

Testování spočívá v generování nabíjecích a vybíjecích proudových pulzů. K vybíjení akumulátorů slouží soustava rezistorů, umístěných po bocích měřícího pracoviště. Kontrolované připojování a odpojování zátěže a nabíjecího zdroje zajišťuje výše zmíněné přepínací zařízení se soustavou spínacích relé. Naměřená data jsou poté průběžně zapisována do zvoleného souboru, který je dále použit pro zpracování dat.

Měřící programy díky své rozsáhlosti a složitosti není možné detailně popsat v rozsahu vyhrazeném diplomovou prací. Pro úplnost jsou programy uvedeny v příloženém souboru mimo hlavní část diplomové práce.

## 4.3 Výroba elektrod

Dalším krokem praktické části diplomové práce je výroba experimentálních elektrod, jež se v laboratoři používá několik typů. Experimentální elektrody jsou následně používány k tvorbě článků olověných akumulátorů, na kterých probíhá měření.

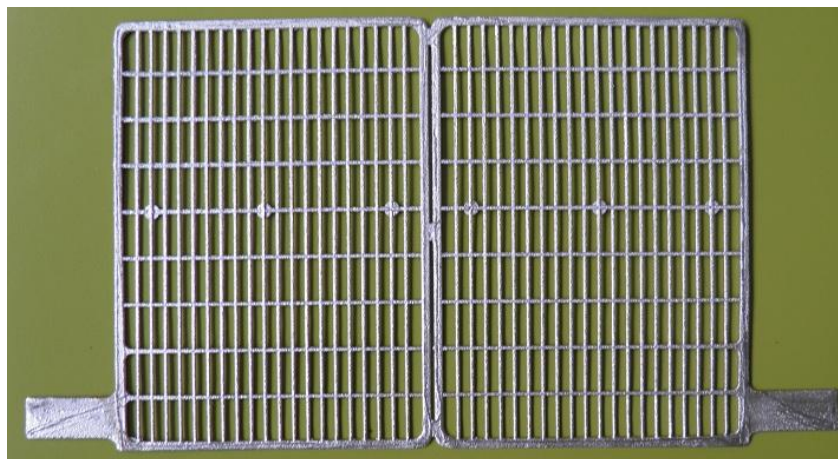
K výrobě experimentálních elektrod jsou použity mřížky ze startovacích akumulátorů firmy AKUMA, Mladá Boleslav. Vlastní elektroda je tvořena celkem deseti žebry z olova s obsahem antimonu 2,1 hmotnostních procent. Dvě krajní žebra jsou většího průřezu, neboť plní jednak nosnou funkci a slouží také jako proudový kontakt. Zbylých 8 žebrov má menší průřez než krajní žebra a jsou na nich napájeny napěťové a proudové kontakty. Na spodní a vrchní straně elektrody jsou všechna tato žebra spojena dvěma hranoly z epoxidu Epoxy 1200 vytvrzeného tvrdidlem P 11.

### 4.3.1 Postup výroby elektrod

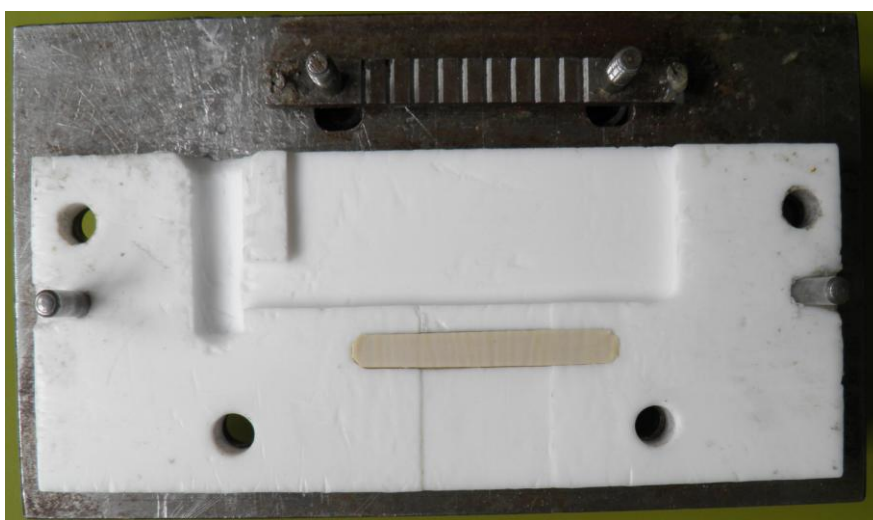
Výroba experimentálních elektrod je prováděna ve dvou fázích (ve dvou dnech), neboť je potřeba určitá doba k vytvrzení epoxidové pryskyřice.

V první fázi jsou nejdříve z olověné mřížky (Obr. 11) nastříhána jednotlivá žebra a ta jsou dále narovnána a upevněna ve formě (Obr. 12) tak, aby byly dosaženy předepsané rozměry elektrody.





*Obr. 11: Olověná mřížka*

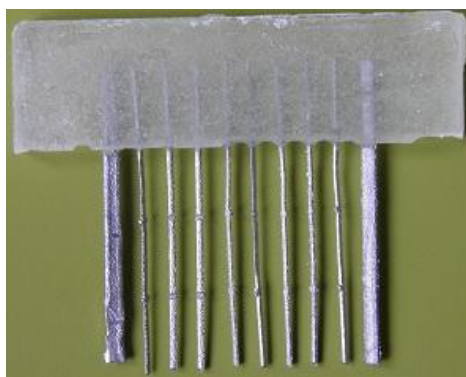


*Obr. 12: Forma pro uchycení žeber a následné zalití ep. směsí*

Následuje přesné navážení 65g epoxidu Epoxy 1200 a 4,1g tvrdidla P 11 (*Obr. 13*). Po důkladném rozmíchání těchto složek vznikne směs, kterou je zalita spodní část elektrody (*Obr. 14*).

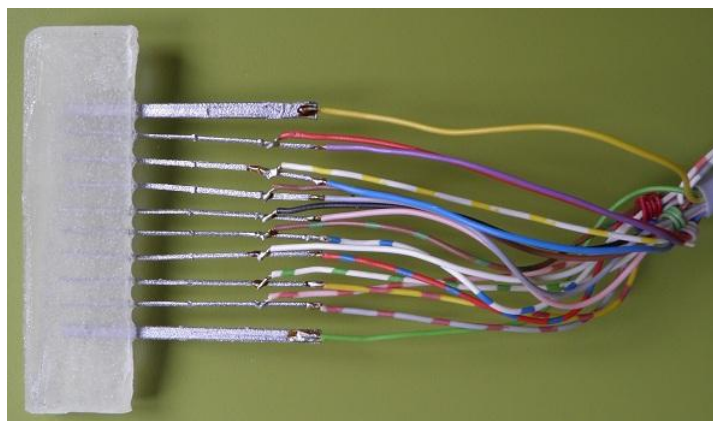


*Obr. 13: Epoxid Epoxy 1200 a tvrdidlo P 11*



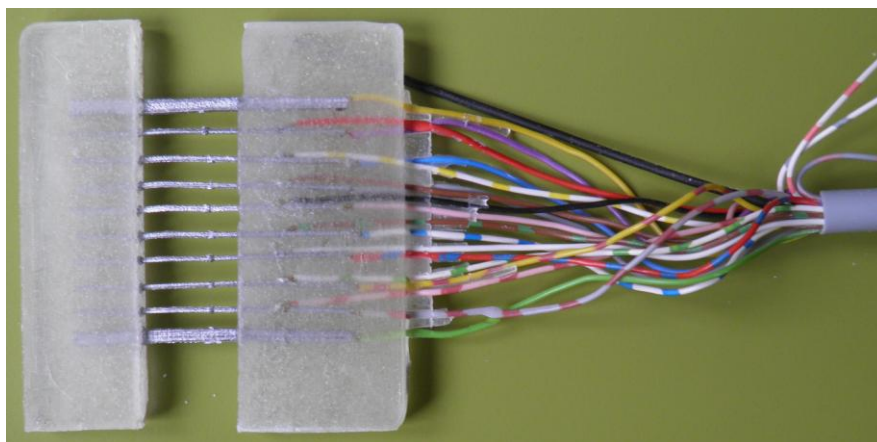
*Obr. 14: Spodní část elektrody*

V druhé fázi je vyjmuta již vytvrzená spodní část elektrody z formy a poté jsou připájeny příčné napěťové a proudové vodiče k jednotlivým žebřům (*Obr. 15*). Elektroda je dále upevněna v druhém přípravku a zalita epoxidovou směsí.



*Obr. 15: Spodní část elektrody s připájenými vodiči*

Když dojde k vytvrzení druhé části elektrody, je potřeba ji následně opracovat. Odřezáním a broušením vystoupilých částí, které vznikly při odlévání, je proces výroby elektrody dokončen (*Obr. 16*).



*Obr. 16: Dokončená elektroda připravená k napastování*

### 4.3.2 Příprava elektrod

Než je elektroda připravena k experimentálnímu měření, musí být změřeny hodnoty odporů přírodních vodičů. Teoretickými výpočty bylo dokázáno, že tato hodnota je rovna přibližně jedné třetině odporu aktivní části žebra u kladné elektrody a odporu části žebra zalité v epoxidové pryskyřici u elektrody záporné.

Dále je elektroda napastována aktivní hmotou. Základními složkami záporné aktivní hmoty je olověný prach tvořící největší hmotnostní podíl aktivní hmoty. „Mokrý“ příměsí představují kyselina sírová o hustotě 1,28g/cm<sup>3</sup> a demineralizovaná voda. Celý postup výroby má určená pravidla a časové postupy. Napastovaná elektroda se musí nechat „vyzrát“. Doba vyzrání trvá zhruba jeden týden v prostředí s velkou vlhkostí.

## 4.4 Popis a vyhodnocení experimentů

Na měřicím pracovišti byly změřeny celkem 3 experimenty a proběhly na dvou člancích s novými elektrodami. V *Tabulce 1* jsou uvedeny všechny nastavené hodnoty jednotlivých experimentů.

$I_{nab}$  je hodnota nabíjecího proudu.

$I_{vyb}$  je hodnota vybíjecího proudu.

$t_n$  je hodnota doby nabíjení.

$t_v$  je hodnota doby vybíjení.

$t_{sn}$  je hodnota doby stání po nabíjení.

$t_{sv}$  je hodnota doby stání po vybíjení.

*Tabulka 1: nastavené hodnoty pro experimenty*

		Experiment č.1		Experiment č.2		Experiment č.3	
		1. článek	2. článek	1. článek	2. článek	1. článek	2. článek
$I_{nab}$	[A]	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4
$I_{vyb}$	[A]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
$t_n$	[s]	16	16	8	8	4	4
$t_v$	[s]	2	2	1	1	0,5	0,5
$t_{sn}$	[s]	2	2	1	1	0,5	0,5
$t_{sv}$	[s]	8	8	4	4	2	2

### 4.4.1 Formace elektrod

Před započítím 1. experimentu je potřeba články nejprve naformovat. Jedná se o proces, kdy začneme článek poprvé nabíjet. Proces formace se provádí z důvodu nutnosti změny chemického složení a mikrostruktury aktivního materiálu, kterým jsou elektrody opatřeny. Původní materiál je směs oxidů a síranů olova a při formaci vzniká vysoce porézní olověná houba. Struktura aktivní hmoty je po napastování krystalická, což by při funkci článku zvyšovalo jeho vnitřní impedanci. Při průchodu elektrického

proudu článkem dochází vlivem formování ke změnám struktury aktivního materiálu a přeměně na houbovitě olovo. Toto olovo obsahuje vysoké množství pórů, které zvyšují velikost aktivního povrchu elektrody. Celý proces probíhá následovně:

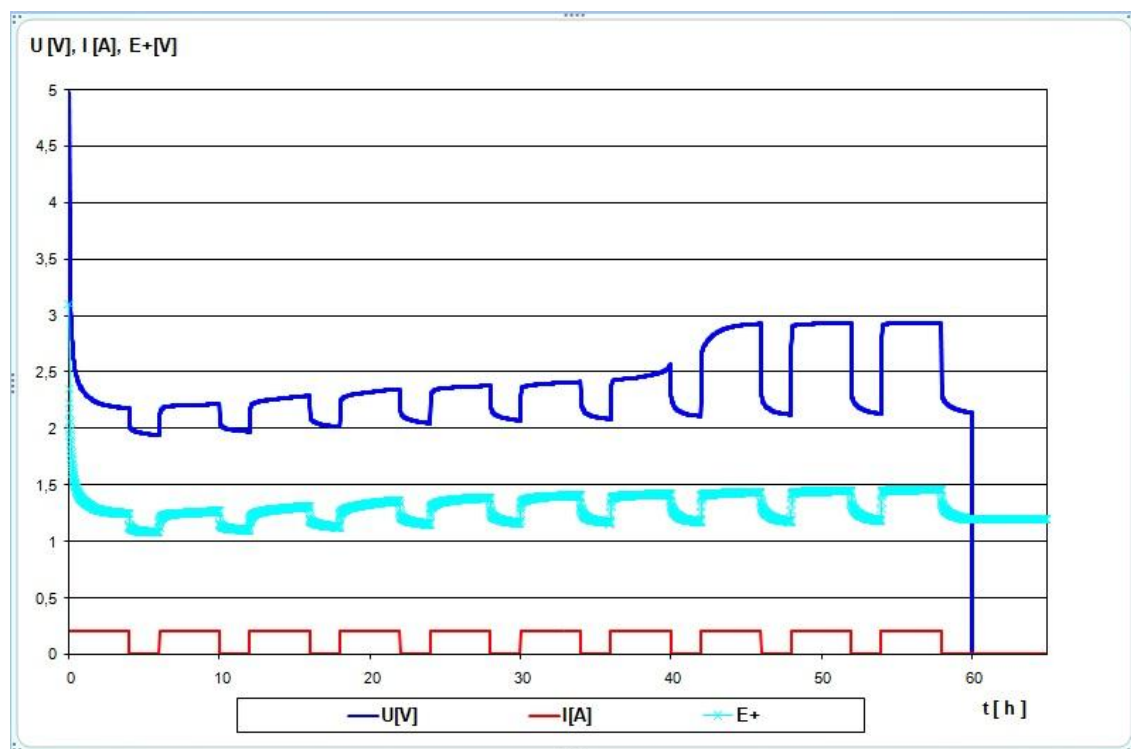
**Nabíjení** proudem  $I = 0,2 \text{ A}$  po dobu  $t = 4 \text{ h}$

**Stání** po dobu  $t = 2 \text{ h}$

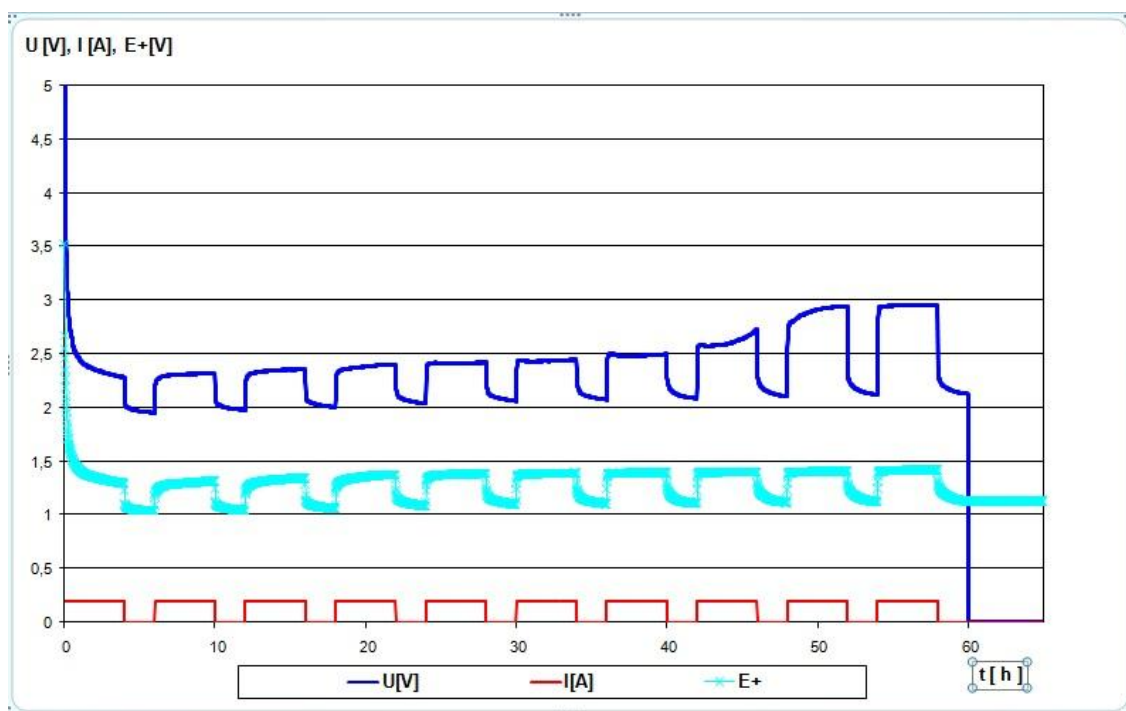
Cykly probíhají periodicky až do doby, kdy je aktivní hmota plně proformována. Elektrodu považujeme za proformovanou ve chvíli, kdy při nabíjení přesáhne její napětí hodnotu 2,6 V (druhý nabíjecí stupeň). Ideálně by tento proces měl trvat co nejdéle, aby došlo ke kvalitní přeměně aktivní hmoty na houbovitě olovo s dostatkem pórů. V opačném případě může dojít k proformování jen části hmoty, která následně neumožňuje požadovaný kontakt elektrody s elektrolytem.

Při formaci bylo provedeno 10 cyklů a během těchto cyklů každý z článků obdržel 8 Ah.

Na (Obr. 17 a Obr. 18) jsou znázorněny průběhy proudu, napětí a potenciálu kladné elektrody obou článků během formování. Z průběhu je vidět, že na začátku formace dochází k prudkému nárůstu napětí a potenciálu kladné elektrody vlivem vysokého vnitřního odporu ještě nenaformovaného článku. Během formace dochází k postupnému snižování vnitřního odporu, které je způsobeno změnou struktury aktivních hmot elektrod.



Obr. 17: Proces formace elektrod článku č.1, časové závislosti napětí článku, nabíjecí proudu a potenciálu kladné elektrody



Obr. 18: Proces formace elektrod článku č.2, časové závislosti napětí článku, nabíjecí proudu a potenciálu kladné elektrody

#### 4.4.2 Náběhové cyklování(100%DoD)

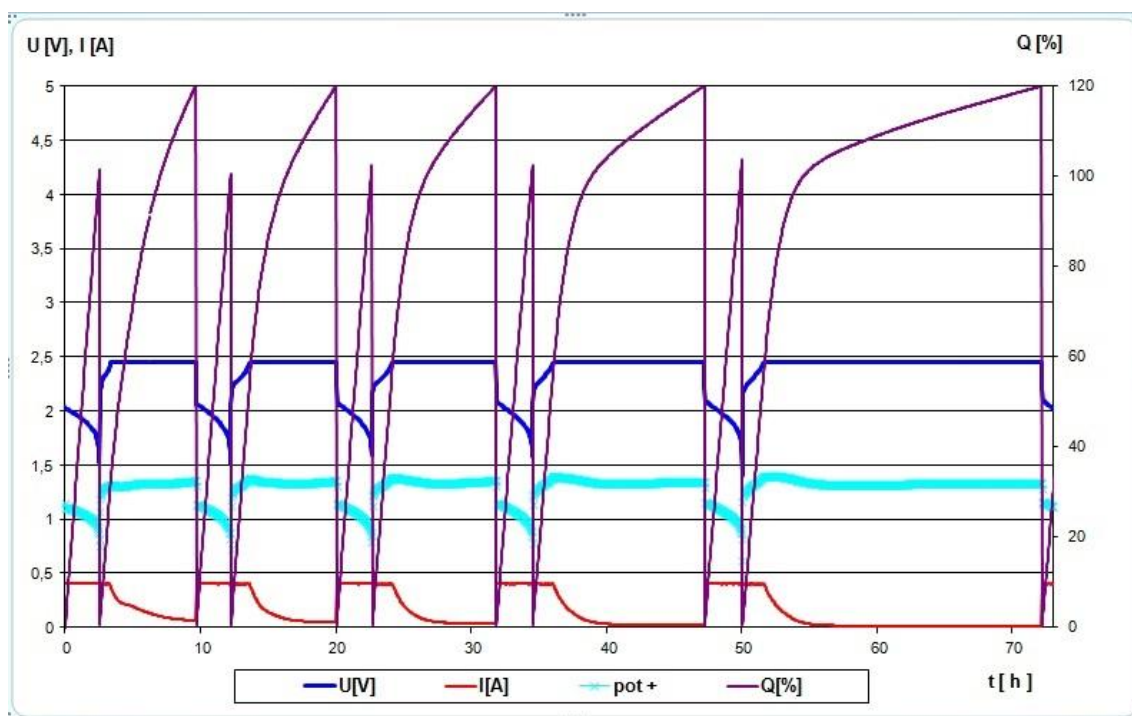
Zkratka „DoD“ znamená Depth of Discharge, neboli hloubka vybití. Tato procentuální hodnota určuje, do jaké hloubky budeme akumulátor vybíjet. Náběhové cyklování je proces, při kterém vybíjíme akumulátor na 100 % DoD a opětovně ho nabíjíme s napěťovým omezením.

Před začátkem měření provedeme 5 náběhových cyklů přivedením proudu 0,4 A. Článek se vybíjí konstantním proudem do hodnoty napětí 1,6 V a následně nabíjí stejným proudem s napěťovým omezením 2,45 V.

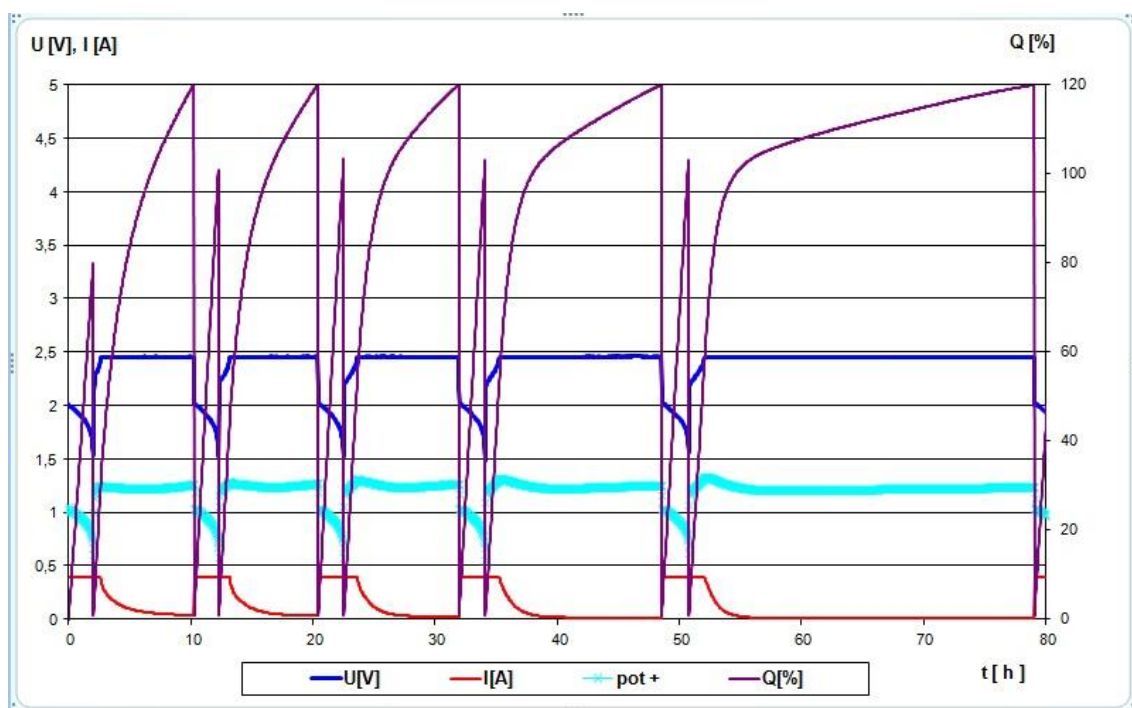
Celkový proces náběhového cyklování trvá u prvního článku 72 hodin a u druhého článku 78 hodin. Přebytný elektrolyt se po ukončení náběhových cyklů odsaje. Přecházíme na měření v hermetizovaném stavu, což znamená, že je elektrolyt nasáknut pouze v separátoru.

(obdobu bezúdržbových akumulátorů). elektrolyt je nasáknut pouze v separátoru.





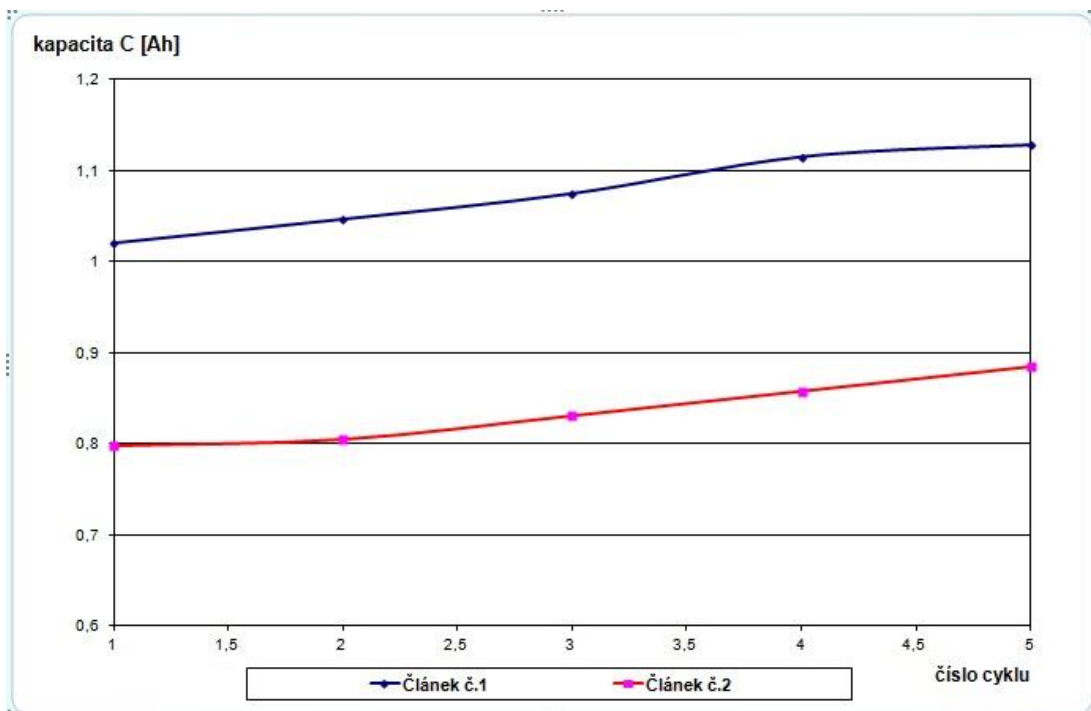
Obr. 19: Průběh náběhových cyklů pro článek č.1



Obr. 20: Průběh náběhových cyklů pro článek č.2

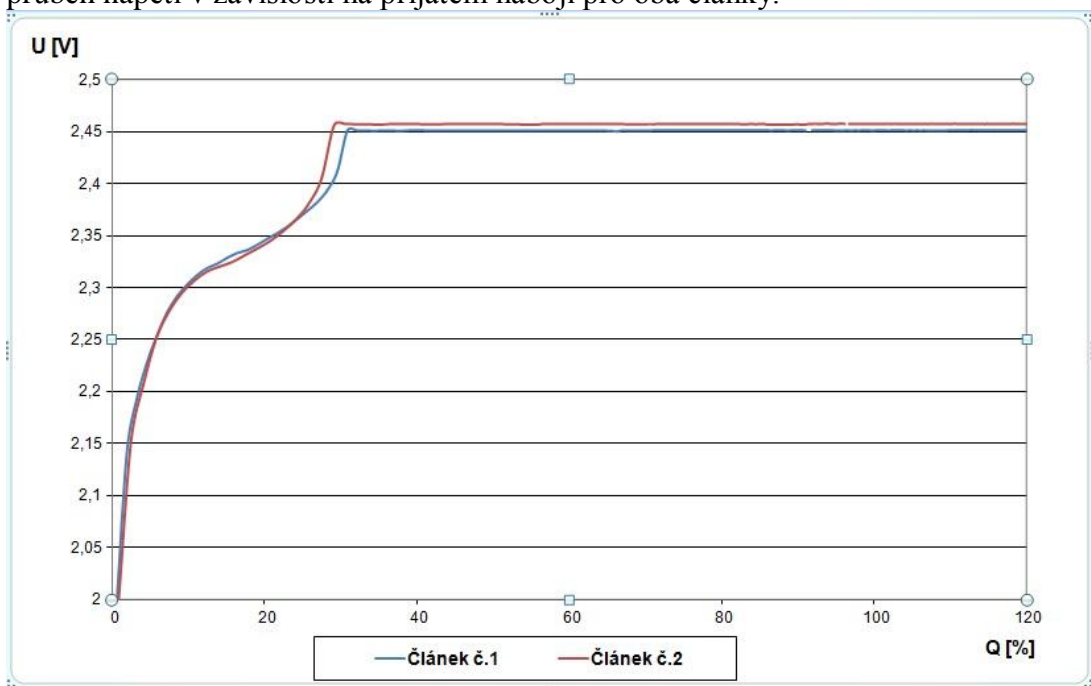
Na (Obr.19) je zobrazena časová závislost napětí na článku, nabíjecího a vybíjecího proudu a potenciálu na kladné elektrodě náběhového cyklování pro článek č.1. Na (Obr.20) je zobrazena časová závislost napětí na článku, nabíjecího a vybíjecího proudu a potenciálu na kladné elektrodě náběhového cyklování pro článek č.2. Je patrné, že se jednotlivé průběhy cyklů liší.

Při měření DoD cyklování se kromě napětí a proudu měří také kapacity jednotlivých článků. Následně můžeme porovnat, jak se tyto kapacity liší mezi jednotlivými cykly. Z (Obr. 21) je zřejmé, že s přibývajícími náběhovými cykly nám u obou článků rostla kapacita. Nejprudší nárůst byl mezi 3. a 4. cyklem. Vyšší kapacity dosáhl článek č.1.

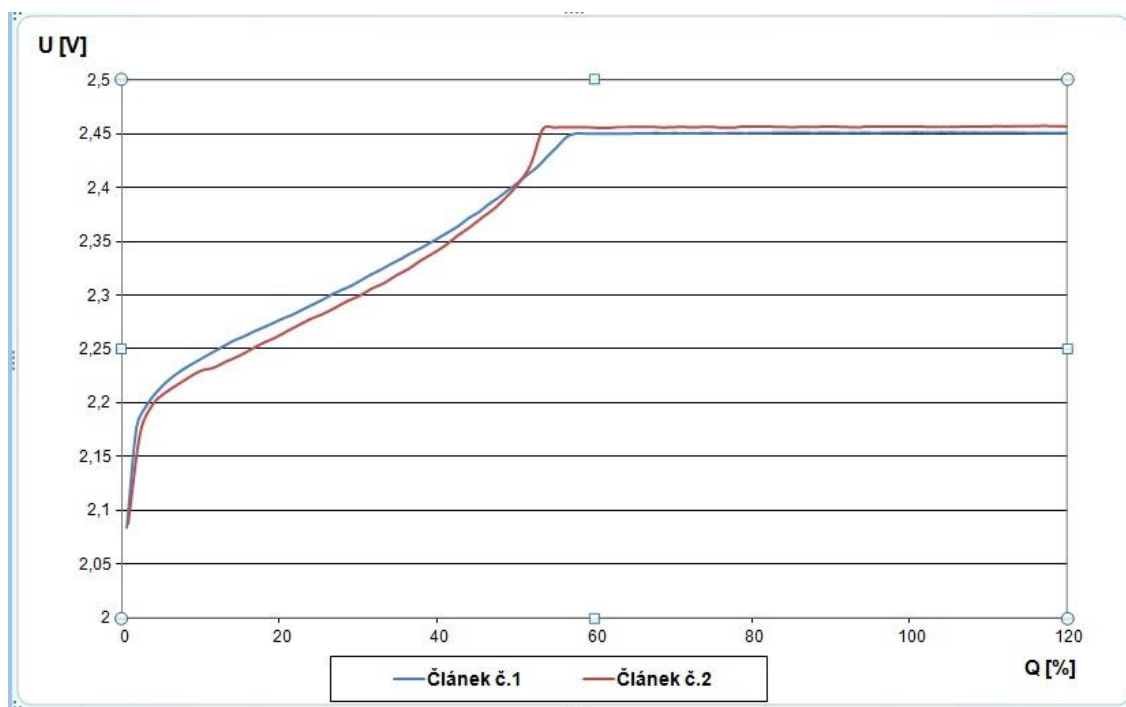


Obr. 21: Závislost kapacit článků na počtu DoD cyklů pro oba články

Při vyhodnocování náběhového cyklování je nutné se zaměřit také na náboj, který elektrochemický článek během nabíjení přijímá. Na (Obr.22) a (Obr.23) je zobrazen průběh napětí v závislosti na přijatém náboji pro oba články.



Obr. 22: Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 1.cykus



Obr. 23: Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 4. cyklus

Protože při náběhovém cyklování dochází ke změnám parametrů nabíjení článku, jsou zobrazeny průběhy z prvního a čtvrtého cyklu pro porovnání vlivu tohoto procesu. Z obou cyklů je patrné, že lepšího průběhu jsme dosáhli u článku č.1.

U prvního cyklu, při dosažení limitní nabíjecí hodnoty napětí 2,45 V obdržel článek č.1 téměř 30 % svého náboje a článek č.2 přibližně 26 % svého náboje.

U čtvrtého cyklu, při dosažení limitní nabíjecí hodnoty napětí 2,45 V obdržel článek č.1 téměř 58 % svého náboje a článek č.2 přibližně 50 % svého náboje.

## 4.5 Srovnání napěťových charakteristik jednotlivých experimentů pro oba články

Vyobrazené grafy znázorňují napěťové závislosti pro různé stavy nabití (sn) článků a různé délky nabíjecích a vybíjecích pulzů (tn, tv).

Články byly testovány pro stav nabití 0, 25, 50, 80 a 100 %. S ohledem na životnost článků se testovalo nízkými proudy o velikosti 200 a 400 mA. Délka nabíjecího a vybíjecího pulzu je u každého experimentu rozdílná, proto nelze dané průběhy uspořádat tak, aby měly všechny stejný počátek a konec nabíjení či vybíjení. Délka nabíjecích pulzů byla 16, 8 a 4 s, délka vybíjecích pulzů byla 2, 1 a 0,5 s.

Grafy na obrázcích (Obr.24) až (Obr. 33) znázorňují napěťové průběhy pro jednotlivé experimenty. Z důvodu detailního prozkoumání chování článku při různých režimech testování byl měněn stav nabití. V uvedených grafech je možné pozorovat napěťovou závislost pulzů na stupni nabití článku. S vyšším stupněm nabití roste i napětí na konci pulzů. Jelikož vybíjecí pulz způsobí částečné vybití článku, u měření začínajících vybíjecím pulzem je potřeba počítat s nižším napětím na konci pulzu.

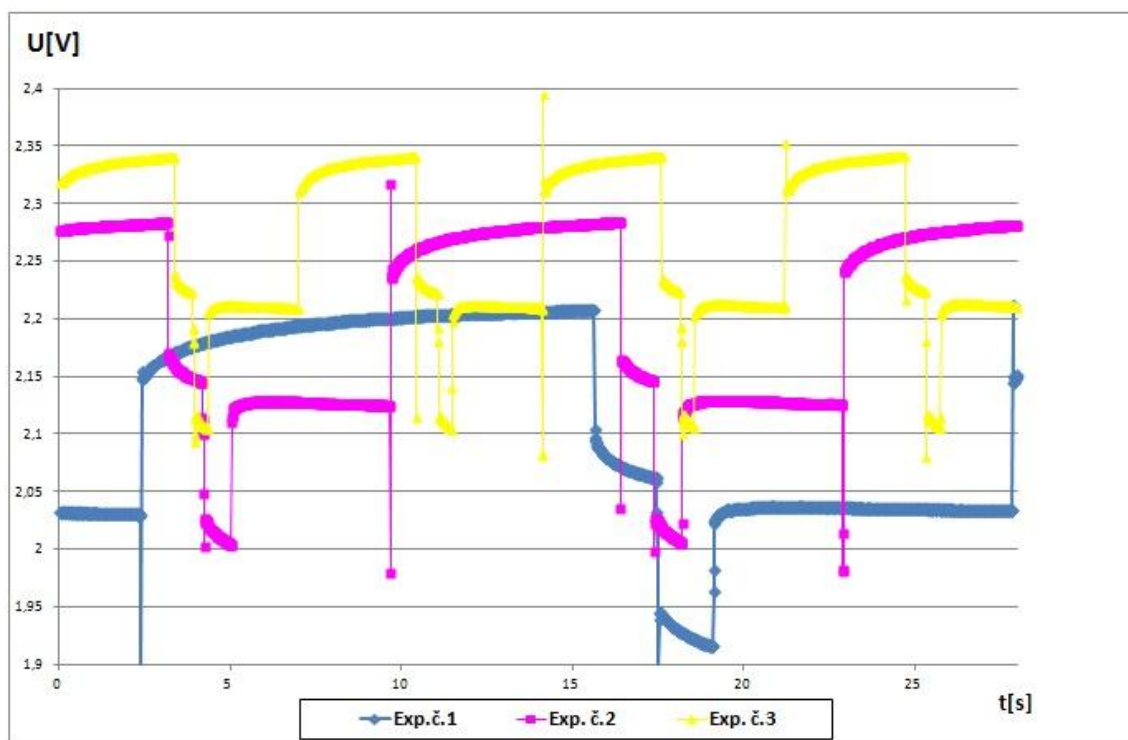


U grafů zobrazujících napět'ové průběhy článku č.1 s  $sn = 5, 25$  a  $50\%$  je patrné, že délka pulzů výrazně ovlivňuje napětí na konci nabíjecího i vybíjecího pulzu. Pro tyto stavy nabití má kratší doba nabíjecího pulzu za následek vyšší nárůst napětí článku oproti delším nabíjecím pulzům.

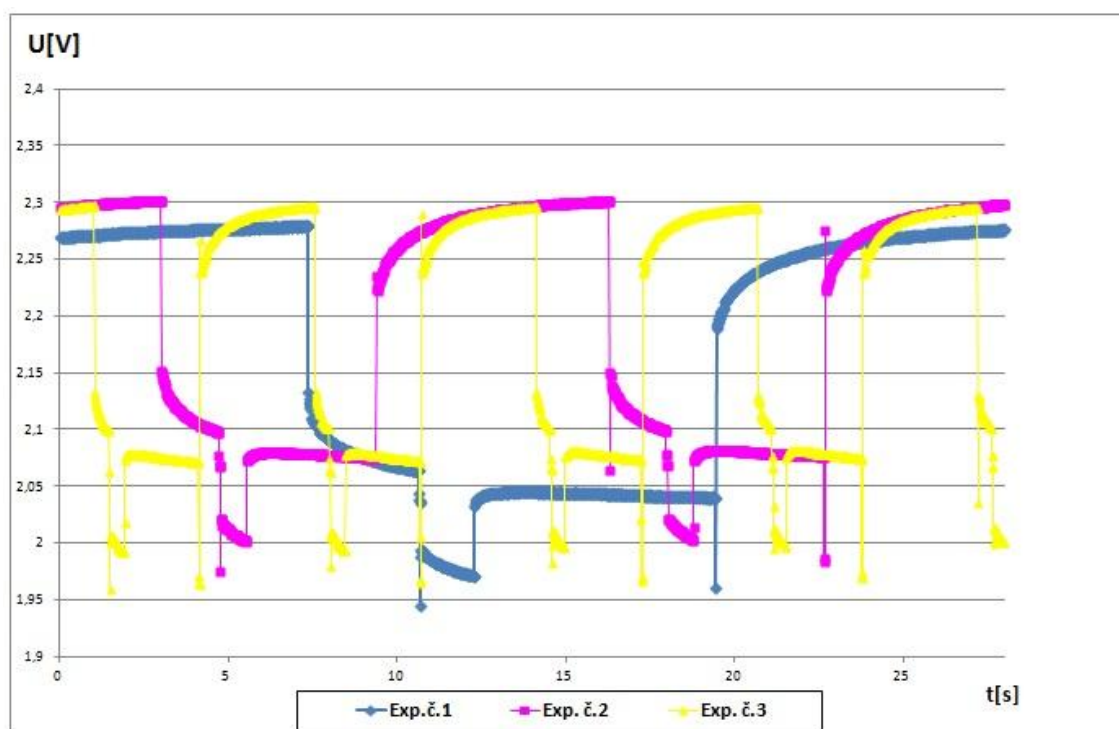
U grafů zobrazujících napět'ové průběhy článku č.1 s  $sn = 80$  a  $100\%$  je vidět, že délka pulzů již tolik neovlivňuje napětí na konci nabíjecího i vybíjecího pulzu, jen u experimentu č.3 (Obr. 30) napětí na konci pulzu výrazně pokleslo.

U grafu článku č.2 se stupněm nabití  $sn = 5\%$  (Obr. 25) dosahují napětí na konci nabíjení pro všechny experimenty podobné hodnoty napětí. Grafy na obrázcích Obr. 27 a Obr. 29 ukazují velký nárůst napětí na konci nabíjecího pulzu experimentu č.1. Na Obr. 31 a Obr.33 již však dochází ke srovnání napětí na koncích nabíjení u všech experimentů.

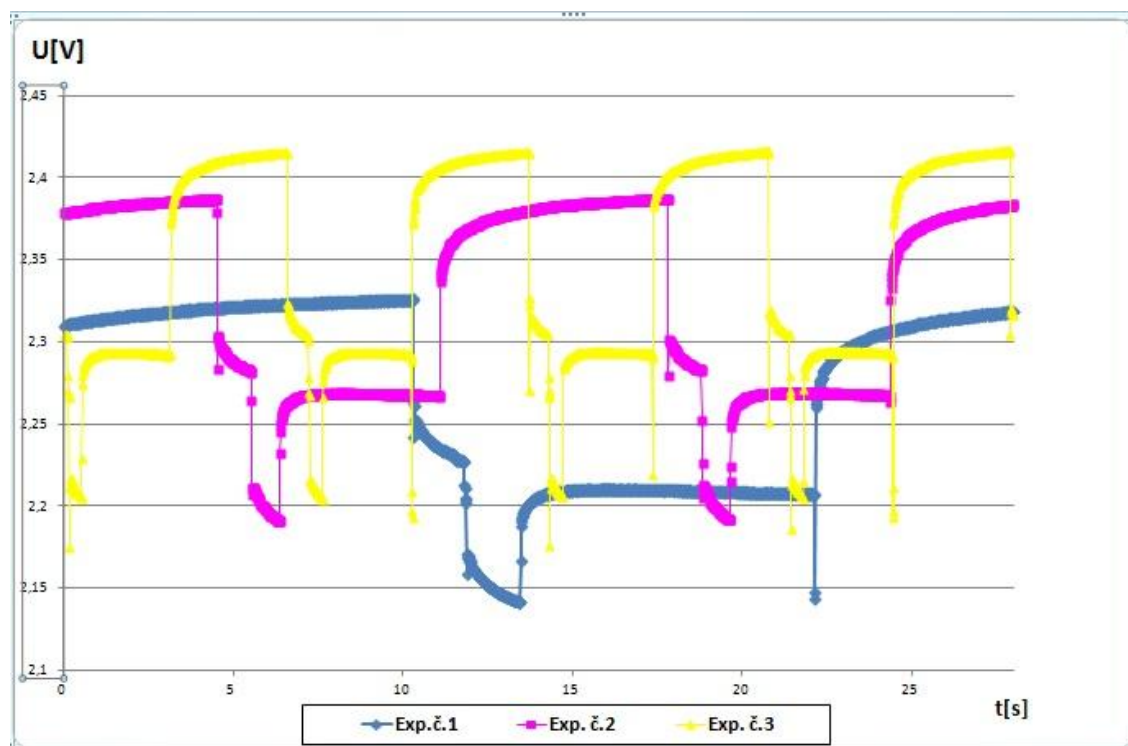
Dále je z vyobrazených grafů patrný nárůst napětí se vzrůstajícím nabíjecím proudem. Necháme-li tedy procházet článkem vyšší proud, vzrůstá tím i napětí a dochází k rychlejšímu nabíjení.



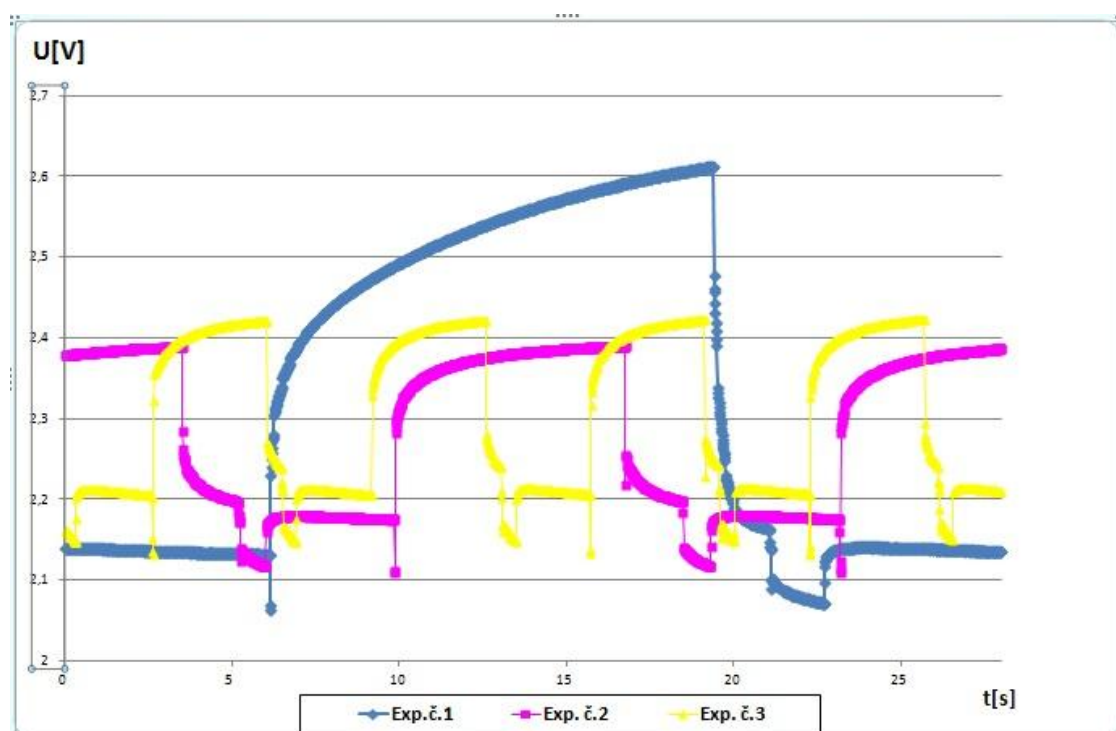
Obr. 24: Napět'ová charakteristika pro stav nabití  $sn = 5\%$  článku č.1



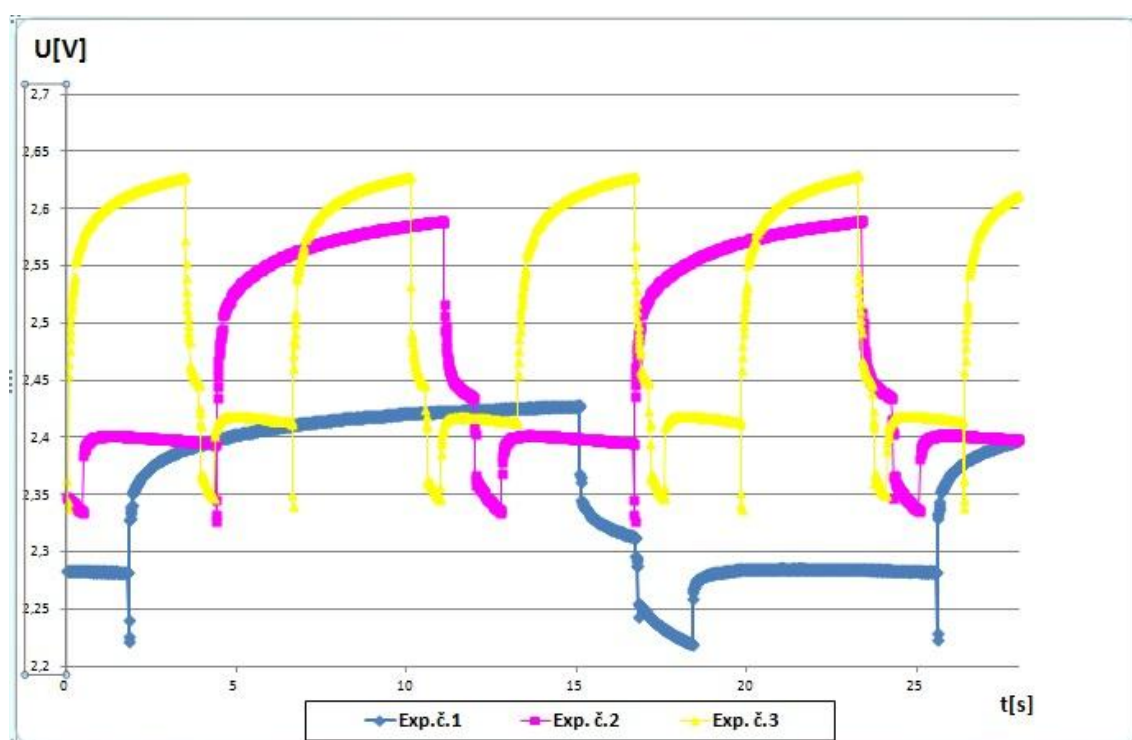
Obr. 25: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 5\%$  článku č.2



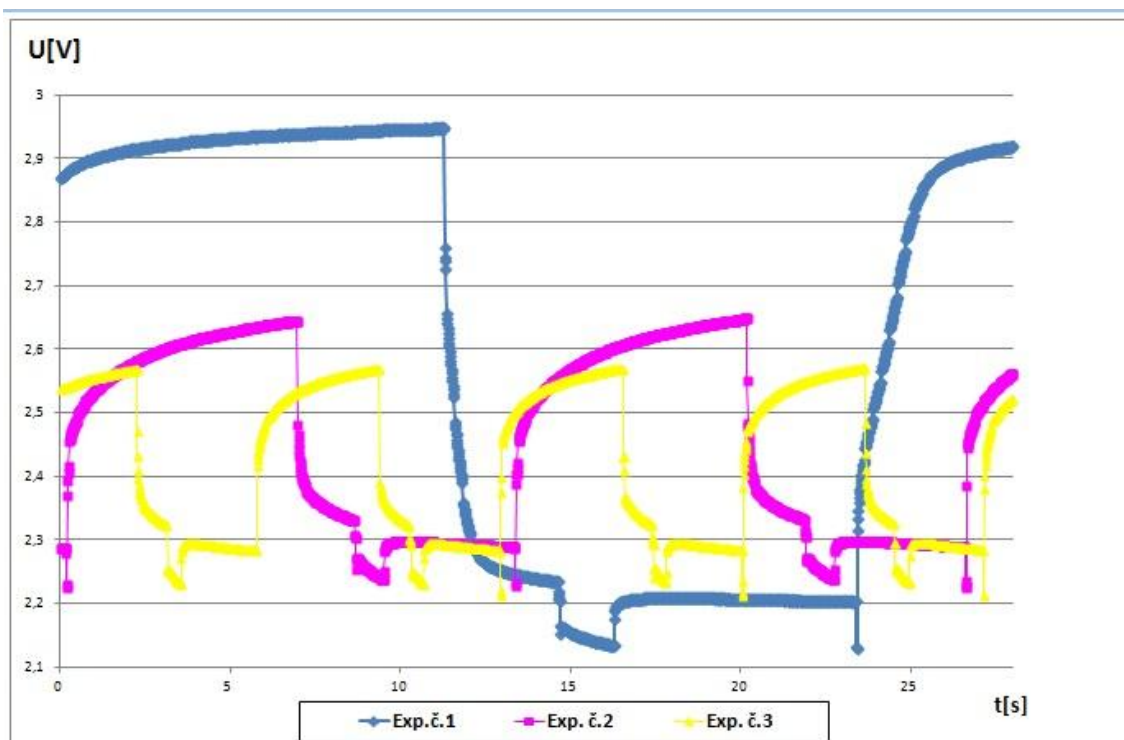
Obr. 26: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 25\%$  článku č.1



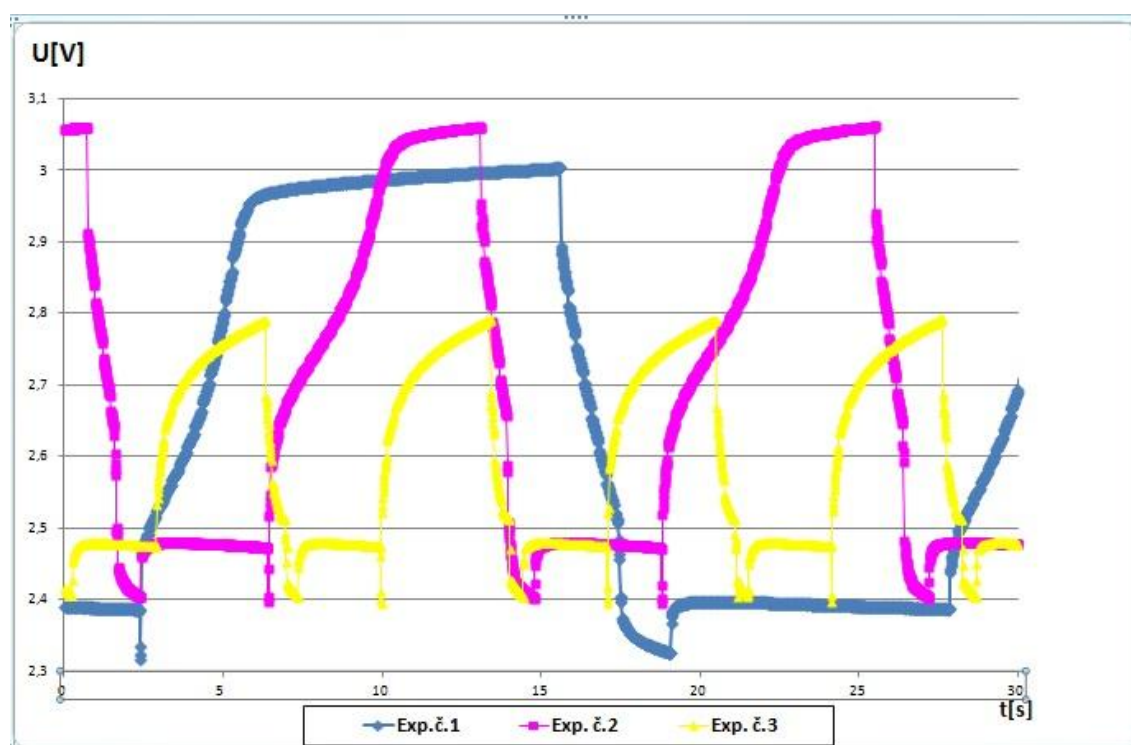
Obr. 27: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 25\%$  článku č.2



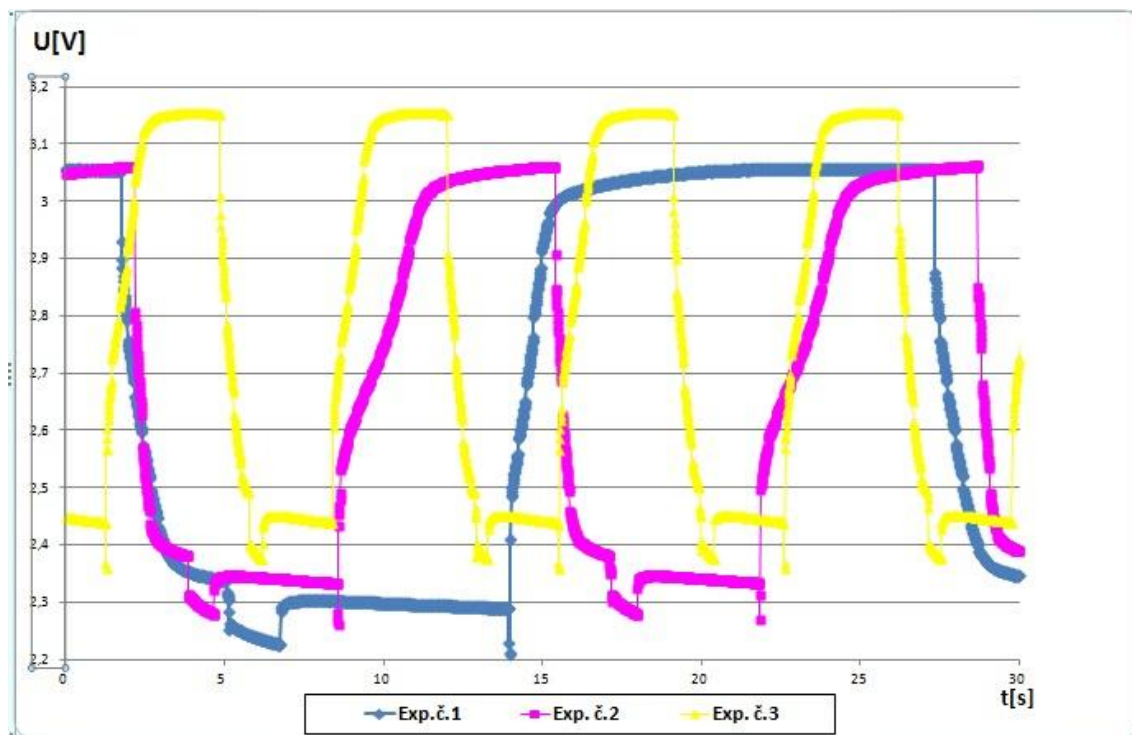
Obr. 28: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 50\%$  článku č.1



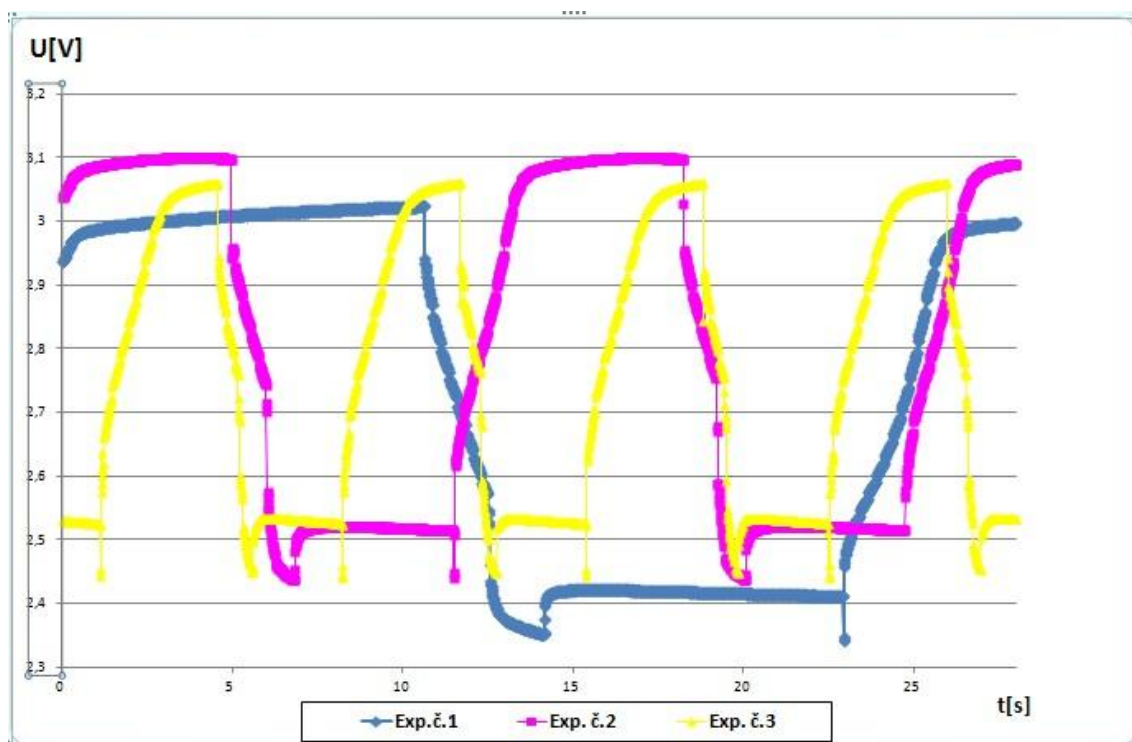
Obr. 29: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 50\%$  článku č.2



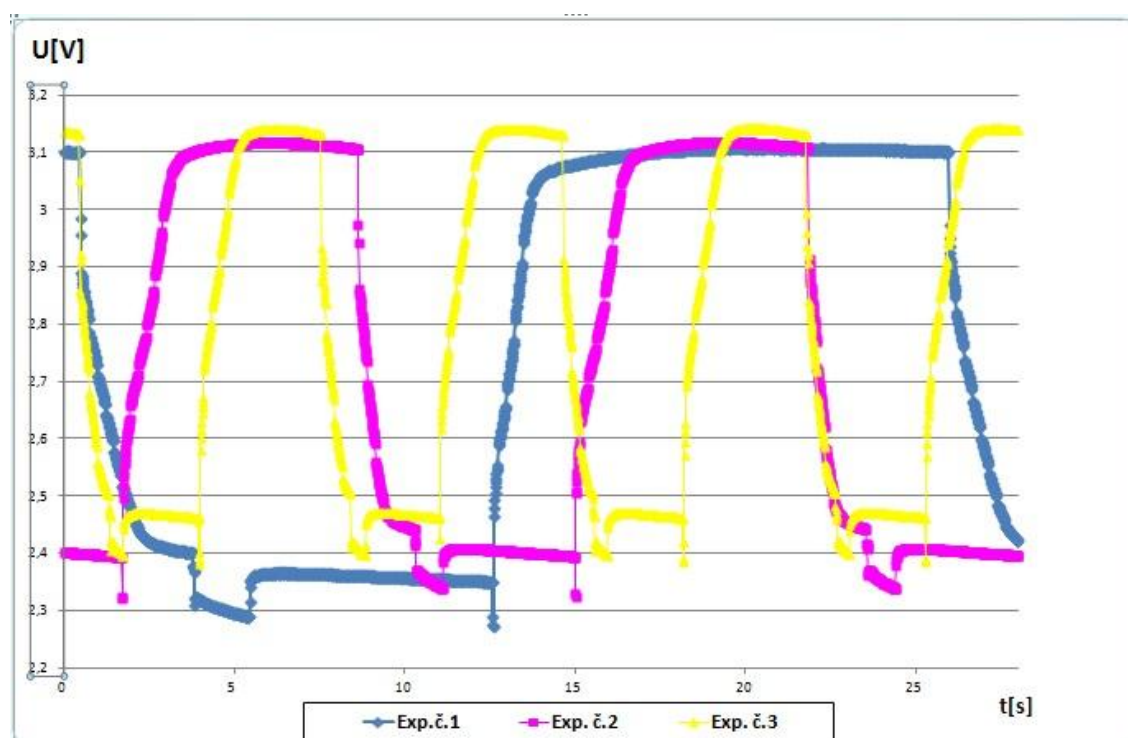
Obr. 30: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 80\%$  článku č.1



Obr. 31: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 80\%$  článku č.2



Obr. 32: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 100\%$  článku č.1



Obr. 33: Napěťová charakteristika pro stav nabití  $sn = 100\%$  článku č. 2



## **ZÁVĚR**

Cílem diplomové práce bylo nastudování problematiky olověných akumulátorů a jejich pulzního nabíjení. Dalším bodem je vyhodnocení experimentů se zaměřením na pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů.

V laboratořích Ústavu elektrotechnologie byly vyrobeny kladné a záporné elektrody. Následně byly sestaveny experimentální články, na kterých probíhalo experimentální měření. Byly provedeny 3 experimenty na dvou člancích.

# LITERATURA

- [1] CENEK, M. a kol., *Akumulátory od principu k praxi*, FCC Public, (2003)
- [2] ELEKTRO 10/2006, *Co je to elektrochemický zdroj*. FCC Public, (2006).
- [3] VANĚK, J.; KŘIVÍK, P.; NOVÁK, V., *Alternativní zdroje energie*. Brno: VUT, 2006. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dostupný z: <<http://www.feec.vutbr.cz/et/>>.
- [4] STAG.ZCU.CZ [online]. 2009 [cit. 2012-12-02]. *Trakční a staniční olověné akumulátory*. Dostupné z: <<http://stag.zcu.cz/fel/kae/NSA/Texty/Trak%E8n%ED%20baterie.pdf>>.
- [5] VARTA-AUTOMOTIVE.COM [online]. 2009 [cit. 2012-12-02]. *Varta start-stop plus s technologií AGM*. Dostupné z: <<http://www.vartaautomotive.com/index.php?id=351&L=3>>.
- [6] DAVID LINDEN, THOMAS B. REDDY, *Handbook Of Batteries*, McGraw-Hill Professional, (2001)
- [7] VLÁSAK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory: konstrukce* [online]. 2002 [cit.2012-11-20]. Dostupné z: <[http://www.zvlasak.net/baterie\\_s.pdf](http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf)>.
- [8] ARENDÁŠ, Miroslav, RUČKA, Milan. *Nabíječky a nabíjení*. 3. upr. vyd. Praha : Ben, 1999. 112 s
- [9] KADRNKA, P. *Zkoumání teplotních změn olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 59s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.



## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

$I_{\text{nab}}$	- hodnota nabíjecího proudu	[A]
$I_{\text{vyb}}$	- hodnota vybíjecího proudu.	[A]
$t_n$	- hodnota doby nabíjení.	[s]
$t_v$	- hodnota doby vybíjení.	[s]
$t_{\text{sn}}$	- hodnota doby stání po nabíjení.	[s]
$t_{\text{sv}}$	- hodnota doby stání po vybíjení.	[s]
$\rho$	- hustota	[kgm <sup>-3</sup> ]

DoD - Depth of Discharge - hloubka vybití